



Pedro Mateus Ferraz

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

A INFLUÊNCIA DA ÁGUA NAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DOS SOLVENTES EUTÉCTICOS

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia
Química e Bioquímica

Orientador: Dra. Isabel Maria Delgado Jana Marrucho Ferreira,
Investigadora Coordenadora, Laboratório de Termodinâmica
Molecular, ITQB-UNL

Co-orientador: Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio
Professor da Secção de Engenharia Química, DQ-FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Dra. Isabel Maria Rôla Coelho

Arguente: Dr. Alexandre Babo de Almeida Paiva

Vogal: Dra. Isabel Maria Delgado Jana Marrucho Ferreira



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Departamento de Química



A INFLUÊNCIA DA ÁGUA NAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DOS SOLVENTES EUTÉCTICOS

Pedro Mateus Ferraz

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau Mestre em Engenharia
Química e Bioquímica**

Orientadores: Dr.^a Isabel Maria Delgado Jana Marrucho Ferreira, Coordenadora,
Laboratório de Termodinâmica Molecular, ITQB-UNL

Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio, Professor da
Secção de Engenharia Química, DQ-FCT-UNL

Março 2016

A INFLUÊNCIA DA ÁGUA NAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DOS SOLVENTES EUTÉCTICOS

COPYRIGHT

Pedro Mateus Ferraz

**Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova Lisboa**

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

O sucesso de uma tese.

Para ter sucesso numa tese é preciso ter um bom orientador, por isso quero agradecer à Doutora Isabel Marrucho pela sempre disponibilidade para ajudar no sucesso deste trabalho formamos uma equipa vencedora, bem como à Catarina Florindo pela sua sempre boa disposição e ânimo para que este trabalho tenha chegado a bom porto, sendo uma pedra fulcral para que este trabalho tivesse tido sucesso.

Quero agradecer à Andreia Gouveia pelas energias positivas dadas neste trabalho, bem como à Raquel Santos pela sua ajuda com as fotografias para o trabalho e força dada, também quero agradecer ao David Patinha pela ajuda dada no trabalho em que procurou comigo também encontrar soluções para resolver as questões, também quero agradecer à Liliana Tomé pela força dada, e à Joana Correia pelo entusiasmo com os solventes eutéticos.

Quero agradecer aos meus colegas que fizeram os PIIC, Iara, Miguel e Sérgio pela ajuda prestada, e pelo ânimo dado.

Ghandi thank you for helping me on this thesis.

Quero agradecer ao Pedro Correia e à Annie Baltz pela força dada para este trabalho e chegada ao sucesso, obrigado amigos.

Quero agradecer às minhas amigas de sempre Catarina Flores, Joana Madureira, Maria Júlio e Rita Almendra pela força dada.

Aos meus Antis um muito obrigado pela força.

Quero agradecer aos meus pais Maria Teresa e Jorge Ferraz, e ao resto da minha família pelo apoio e força dadas nesta etapa.

Quero agradecer à minha família académica, madrinha, afilhados, netos, bisnetos e trinetos pela força dada e por quem me é mais chegado neste MIEQB.

Quero agradecer ao meu grupo de projecto do Etilbenzeno, porque sem eles não estaria nesta tese a acabar o curso, obrigado Cátia Luz, Luís Colmonero, João Pires e Tiago Melo, por me fazerem abrir os olhos e não andar à toa.

Quero agradecer às minhas amigas do grupo de projecto BTX pela força dada para a tese, a Ana Margarida, a Diana Lopes, a Joana Matos e a Mafalda Ramos.

Quero agradecer ao Corpo Nacional de Escutas – Escutismo Católico Português, e em particular ao Agrupamento 57 Benfica pela formação que me deram e busca por tirar da frente obstáculos para conseguir os objectivos, utilizando para isso o bom senso e luta por trabalhar sem procurar descanso, que me foi importante para esta tese.

Prefácio

“Ao Cabo Espichel

**Oh gigante pontiagudo brilhante,
Que invades o Atlântico espelhado,
Por tua bênção que és olhado,
Te vem uma aura do Bugio distante,**

**Das ondas bem brancas do Bugio agitado,
Eu te olho ao longe cintilante,
Desta Oeiras numa sexta-feira vigorante,
Que tua cor traga fim-de-semana abençoado,**

**Da bela península de Setúbal tu assinalas,
Uma bela baía de areal estendido,
E para meu coração tu abalas,**

**Este fim de tarde de Inverno sentido,
E com este Sol vejo as águas que entalas,
Com tua ponta pelo Atlântico compreendido.**

Pedro Mateus Ferraz, Fevereiro de 2016 “

Resumo

Palavras-chave:

Solventes Eutéticos, Propriedades Termofísicas, Densidade, Viscosidade, Condutividade, Soluções Aquosas

Nos últimos anos, têm sido efectuados muitos estudos acerca do impacto ambiental dos Líquidos Iónicos (LIs). Estes estudos provaram que apesar das suas características únicas e vantagens claras sobre os solventes orgânicos comuns, numa vasta gama de aplicações e processos, que os LIs por vezes não são totalmente verdes. Com o objectivo de superar algumas das limitações dos LIs em termos de sustentabilidade e estado físico, surgem recentemente os Solventes Eutéticos Profundos (SEs) que têm sido alvo de grande pesquisa científica.

O objectivo deste trabalho é estudar os SEs e as suas propriedades termofísicas em soluções aquosas, como condutividade, densidade e viscosidade, com diferentes teores de água. Para esse efeito foi utilizado o cloreto de colina que é um líquido iónico benigno, que será utilizado como aceitador de pontes de hidrogénio, combinado com os vários dadores de pontes de hidrogénio, como o ácido glicólico, o ácido glutárico, o ácido levulínico, o ácido malónico e o ácido oxálico. O principal objectivo deste trabalho baseia-se no estudo do efeito da água na estabilidade dos SEs, quando estes estão presentes em soluções aquosas. No final, foi ainda realizada uma caracterização destes SEs por espectroscopia FTIR, de forma a garantir que ocorreram as pontes de hidrogénio entre o aceitador de pontes de hidrogénio, cloreto de colina e os dadores de pontes de hidrogénio, diversos ácidos carboxílicos.

Abstract

Keywords:

Deep Eutectic Solvents, Thermophysical Properties, Density, Viscosity, Conductivity, Aqueous Solutions

Many studies have been conducted about the environmental impact of ionic liquids (ILs). These studies prove that, despite their unique features and clear advantages over common organic solvents in a wide range of applications and processes, ILs are not completely green. In order to overcome some limitations of ILs in terms of sustainability and physical state, deep eutectic solvents (DES) have been recently the focus of large amount of research.

The aim of this work is to study DES and their aqueous solutions and how thermophysical properties, such as conductivity, density and viscosity, change with the water content. For this purpose, cholinium chloride, a benign ionic liquid, has been used as hydrogen bond acceptor in combination with several hydrogen bond donors, such as, glycolic acid, glutaric acid, levulinic acid, malonic acid and oxalic acid. The fundamental idea behind these studies is to further advance in the knowledge on the role of water in DES stability in water solutions. Fourier transform infrared spectroscopy is used to ensure the establishment of hydrogen bonds between the IL and the hydrogen bond donor.

Índice

Agradecimentos	VII
Prefácio	IX
Resumo	XI
Abstract	XIII
Índice	XV
Lista de Figuras	XIX
Lista de Tabelas.....	XXV
Glossário de abreviaturas	XXIX
Glossário de símbolos	XXXI
1. Introdução	1
1.1 Solventes Alternativos.....	1
1.2 Solventes Eutéticos	6
1.3 Líquidos Iônicos Versus Solventes Eutéticos	11
1.4 Motivação	13
2. Materiais e métodos	15
2.1 Materiais	15
2.1.1 Reagentes	15
2.1.2 Preparação dos SEs.....	15
2.2 Métodos.....	17
2.2.1 Determinação do teor de água.....	17
2.2.2 Espectro de Infravermelhos com transformada de Fourier (ATR-FTIR)	18
2.2.3 Determinação da condutividade	18
2.2.4 Determinação da densidade e da viscosidade.....	19
3. Resultados e Discussão	21
3.1 Cloreto de Colina: Ácido Glicólico ([Ch]Cl : Gly (1:1))	21
3.1.1 Caracterização por FTIR	21
3.1.2 Condutividade.....	22
3.1.3 Densidade	24
3.1.4 Viscosidade.....	26
3.2 Cloreto de Colina: Ácido Glutárico ([Ch]Cl : Glu (1:1))	30

3.2.1	Caracterização por FTIR	30
3.2.2	Condutividade.....	31
3.2.3	Densidade	33
3.2.4	Viscosidade.....	34
3.3	Cloreto de Colina: Ácido Levulínico ([Ch]Cl : Lev (1:2))	38
3.3.1	Caracterização por FTIR	38
3.3.2	Condutividade.....	39
3.3.3	Densidade	41
3.3.4	Viscosidade.....	42
3.4	Cloreto de Colina: Ácido Malónico ([Ch]Cl : Mal (1:1)).....	46
3.4.1	Caracterização por FTIR	46
3.4.2	Condutividade.....	47
3.4.3	Densidade	49
3.4.4	Viscosidade.....	50
3.5	Cloreto de Colina: Ácido Oxálico ([Ch]Cl : Oxa (1:1))	54
3.5.1	Caracterização por FTIR	54
3.5.2	Condutividade.....	55
3.5.3	Densidade	57
3.5.4	Viscosidade.....	58
3.6	Comparação de Resultados dos Diferentes SEs	62
3.6.1	Condutividade.....	62
3.6.2	Densidade	64
3.6.3	Viscosidade.....	66
4.	Conclusão	69
5.	Trabalho futuro	71
6.	Referências bibliográficas.....	73
7.	Anexos.....	75
7.1	A1. Densidades	75
7.1.1	A1.1 Solvente eutéctico com cerca de 10 wt % H ₂ O	75
7.1.2	A1.2 Solvente eutéctico com cerca de 25 wt % H ₂ O	75
7.1.3	A1.3 Solvente eutéctico com cerca de 50 wt % H ₂ O	76

7.2	A2 Viscosidades	78
7.2.1	A2.1 Solvente eutético com cerca de 10 wt % H₂O	78
7.2.2	A2.2 Solvente eutético com cerca de 25 wt % H₂O	78

Lista de Figuras

Figura 1 - Número de publicações sobre LIs por ano ^[4]	2
Figura 2 - Variação de número de publicações sobre SEs ao longo dos anos ^[6]	3
Figura 3 - Número de publicações de SEs por área científica ^[6]	4
Figura 4 - Localização de publicações de SEs por área geográfica ^[6]	5
Figura 5 - Representação de um equilíbrio sólido-líquido com o ponto eutético ^[3]	6
Figura 6 – Dados experimentais de densidade ρ em função da temperatura T de SEs: [Ch]Cl :Mal (▼), [Ch]Cl :Gly (●), [Ch]Cl :Lev (■) e LIs: [Ch][Mal] (▽), [Ch][Gly] (○), [Ch][Lev] (□) ^[9]	12
Figura 7 - Dados experimentais de viscosidade η em função da temperatura T de SEs: [Ch]Cl :Mal (▼), [Ch]Cl :Gly (●), [Ch]Cl :Lev (■) e LIs: [Ch][Mal] (▽), [Ch][Gly] (○), [Ch][Lev] (□) ^[9]	12
Figura 8 - Reagentes utilizados na preparação de SEs, A – Cloreto de Colina, B – Ácido Glicólico, C – Ácido Glutárico, D – Ácido Levulínico, E – Ácido Malónico, F – Ácido Oxálico	15
Figura 9 - O almofariz preparado para o início da síntese.	16
Figura 10 - Aspecto da síntese após cerca de 10 minutos de trabalho mecânico de moagem.	16
Figura 11 - Banho de ultra-sons	16
Figura 12 - Os solventes eutéticos utilizados no trabalho, da esquerda para a direita, Cloreto de Colina + Ácido Glicólico (1:1), Cloreto de Colina + Ácido Glutárico (1:1), Cloreto de Colina + Ácido Levulínico (1:2), Cloreto de Colina + Ácido Malónico (1:1) e Cloreto de Colina + Ácido Oxálico (1:1).	17
Figura 13 - O aparelho de medição de água pelo método de Karl Fisher.	18
Figura 14 - O condutivímetro Consort, modelo C3010, utilizado neste trabalho.	19
Figura 15 - O viscosímetro/densímetro Anton Paar, SVM 3000, utilizado neste trabalho.	19
Figura 16 - Espectro de FTIR dos reagentes (cloreto de colina e ácido glicólico) e do solvente eutético [Ch]Cl : Gly (1:1).	21

Figura 17 - Condutividade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Gly (1:1) em função do teor de água na solução, em percentagem mássica (■) e molar (●) à temperatura de 298 K e pressão atmosférica.	23
Figura 18 - Densidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Gly (1:1), com as seguintes percentagens em massa de água: 4,37% (■) 10,17% (♦) 25,23% (▲) 50,03% (●), em função da temperatura.....	25
Figura 19 - Viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Gly (1:1) em função da temperatura, com as seguintes percentagens em massa de água: 4,37% (■) 10,17% (♦) 25,23% (▲) 50,03% (●).	27
Figura 20 - Viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Gly (1:1) em função do teor de água para duas temperaturas 293.15 K (●) e 353.15 K (■).	28
Figura 21 - Linearização do comportamento da viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Gly (1:1) em função da temperatura, com as seguintes percentagens em massa de água: 4,37% (■) 10,17% (♦) 25,23% (▲) 50,03% (●).....	29
Figura 22 - Espectro de FTIR dos componentes puros do solvente eutéctico (cloreto de colina e ácido glutárico) e do solvente eutéctico [Ch]Cl : Glu (1:1).	30
Figura 23 - Condutividade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Glu (1:1) em função do teor de água na solução, em percentagem mássica (■) e molar (●) à temperatura de 298 K e pressão atmosférica.	32
Figura 24 - Densidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Glu (1:1) em função da temperatura, com as seguintes percentagens em massa de água: 4,16% (■) 9,79% (♦) 25,03% (▲) 50,19% (●).	33
Figura 25 - Viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Glu (1:1) em função da temperatura, com as seguintes percentagens em massa de água: 4,16% (■) 9,79% (♦) 25,03% (▲) 50,19% (●).	35
Figura 26 - Viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Glu (1:1) em função do teor de água para duas temperaturas 293.15 K (●) e 353.15K (■)	36
Figura 27 - Linearização do comportamento da viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Glu (1:1), com as seguintes percentagens em massa de água: 4,16% (■) 9,79% (♦) 25,03% (▲) 50,19% (●)	37
Figura 28 - Espectro de FTIR dos componentes puros do solvente eutéctico (cloreto de colina e ácido levulínico) e do solvente eutéctico [Ch]Cl : Lev (1:2).....	38

Figura 29 - Condutividade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Lev (1:2) em função do teor de água na solução, em percentagem mássica (■) e molar (●) à temperatura de 298 K e pressão atmosférica.	40
Figura 30 - Densidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Lev (1:2) em função da temperatura, com as seguintes percentagens em massa de água: 1,60% (■) 10,20% (◆) 25,03% (▲) 50,19% (●)	41
Figura 31 - Viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Lev (1:2) em função da temperatura, com as seguintes percentagens em massa de água: 1,60% (■) 10,20% (◆) 25,29% (▲) 50,25% (●).	43
Figura 32 - Viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Lev (1:2) em função do teor de água para duas temperaturas 293.15 (●) e 353.15K (■)	44
Figura 33 - Linearização do comportamento da viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Lev (1:2), com as seguintes percentagens em massa de água: 1,60% (■) 10,20% (◆) 25,29% (▲) 50,25% (●).	45
Figura 34 - Espectro de FTIR dos componentes puros do solvente eutéctico (cloreto de colina e ácido malónico) e do solvente eutéctico [Ch]Cl : Mal (1:1).....	46
Figura 35 - Condutividade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Mal (1:1) em função do teor de água na solução, em percentagem mássica (■) e molar (●) à temperatura de 298 K e pressão atmosférica.	48
Figura 36 - Densidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Mal (1:1), com as seguintes percentagens em massa de água: 1,51% (■) 10,46% (◆) 25,76% (▲) 50,08% (●) em função da temperatura.....	49
Figura 37 - Viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Mal (1:1) em função da temperatura, com as seguintes percentagens em massa de água: 1,51% (■) 10,46% (◆) 25,76% (▲) 50,08% (●).	51
Figura 38 - Viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Mal (1:1) em função do teor de água para duas temperaturas 293.15 (●) e 333.15K (■)	52
Figura 39 - Linearização do comportamento da viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Mal (1:1), com as seguintes percentagens em massa de água: 1,51% (■) 10,46% (◆) 25,76% (▲) 50,08% (●).	53
Figura 40 - Espectro de FTIR dos componentes puros do solvente eutéctico (cloreto de colina e ácido oxálico) e do solvente eutéctico [Ch]Cl : Oxa (1:1).	54

Figura 41 - Condutividade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Oxa (1:1) em função do teor de água na solução, em percentagem mássica (■) e molar (●) à temperatura de 298 K e pressão atmosférica.	56
Figura 42 - Densidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Oxa (1:1) em função da temperatura, com as seguintes percentagens em massa de água: 4,68% (■) 10,13% (♦) 50,86% (●).	58
Figura 43 - Viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Oxa (1:1) em função da temperatura, com as seguintes percentagens em massa de água: 4,68% (■) 10,13% (♦) 50,86% (●).	59
Figura 44 - Viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Oxa (1:1) em função do teor de água para duas temperaturas 293.15 (●) e 333.15K (■)	60
Figura 45 - Linearização do comportamento da viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Oxa (1:1), com as seguintes percentagens em massa de água: 4,68% (■) 10,13% (♦) 50,86% (●).	61
Figura 46 - Representação global dos resultados de condutividade por percentagem mássica, [Ch]Cl Oxa (1:1) (■) [Ch]Cl Gly (1:1) (♦) [Ch]Cl Mal (1:1) (▲) [Ch]Cl Glu (1:1) (●) [Ch]Cl Lev (1:2) (*)	62
Figura 47 - Representação global dos resultados de condutividade por percentagem molar, [Ch]Cl Oxa (1:1) (■) [Ch]Cl Gly (1:1) (♦) [Ch]Cl Mal (1:1) (▲) [Ch]Cl Glu (1:1) (●) [Ch]Cl Lev (1:2) (*)	63
Figura 48 - Comparação de densidade de solventes eutéticos [Ch]Cl Oxa (1:1) (■) [Ch]Cl Gly (1:1) (♦) [Ch]Cl Mal (1:1) (▲) [Ch]Cl Glu (1:1) (●) [Ch]Cl Lev (1:2) (*) com menor teor de água estudado neste trabalho.	64
Figura 49 - Variação da densidade versus wt % H ₂ O a 298,15 K, [Ch]Cl Oxa (1:1) (■) [Ch]Cl Gly (1:1) (♦) [Ch]Cl Mal (1:1) (▲) [Ch]Cl Glu (1:1) (●) [Ch]Cl Lev (1:2) (*). As linhas correspondem às linhas de ajuste linear aos pontos obtidos experimentalmente.	66
Figura 50 - Comparação de viscosidade de solventes eutéticos puros, [Ch]Cl Oxa (1:1) (■) [Ch]Cl Gly (1:1) (♦) [Ch]Cl Mal (1:1) (▲) [Ch]Cl Glu (1:1) (●) [Ch]Cl Lev (1:2) (*)	67
Figura 51 - Comparação de densidade de solventes eutéticos a 50 wt %, [Ch]Cl Oxa (1:1) (■) [Ch]Cl Gly (1:1) (♦) [Ch]Cl Mal (1:1) (▲) [Ch]Cl Glu (1:1) (●) [Ch]Cl Lev (1:2) (*)	68
Figura 52 - Comparação de densidade de solventes eutéticos a 10 wt %, [Ch]Cl Oxa (1:1) (■) [Ch]Cl Gly (1:1) (♦) [Ch]Cl Mal (1:1) (▲) [Ch]Cl Glu (1:1) (●) [Ch]Cl Lev (1:2) (*)	75

Figura 53 - Comparação de densidade de solventes eutéticos a 25 wt %, [Ch]Cl Gly (1:1) (♦) [Ch]Cl Mal (1:1) (▲) [Ch]Cl Glu (1:1) (●) [Ch]Cl Lev (1:2) (*) 76

Figura 54 - Comparação de densidade de solventes eutéticos a 50 wt %, [Ch]Cl Oxa (1:1) (■) [Ch]Cl Gly (1:1) (♦) [Ch]Cl Mal (1:1) (▲) [Ch]Cl Glu (1:1) (●) [Ch]Cl Lev (1:2) (*) 77

Figura 55 - Comparação de viscosidade de solventes eutéticos a 10 wt %, [Ch]Cl Oxa (1:1) (■) [Ch]Cl Gly (1:1) (♦) [Ch]Cl Mal (1:1) (▲) [Ch]Cl Glu (1:1) (●) [Ch]Cl Lev (1:2) (*)... 78

Figura 56 - Comparação de viscosidade de solventes eutéticos a 25 wt %, [Ch]Cl Gly (1:1) (♦) [Ch]Cl Mal (1:1) (▲) [Ch]Cl Glu (1:1) (●) [Ch]Cl Lev (1:2) (*) 79

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Valores de VLE, Perigosidade e Flash Point de solventes comuns ^[8]	8
Tabela 2 - Classificação dos DES segundo Abbott e a sua equipa ^[3]	9
Tabela 3 - Exemplos de SEs baseados no sal cloreto de colina ($T_{\text{fusão}} = 303\text{ °C}$) e suas temperaturas de fusão ^[3] . DPH designa doador de pontes de hidrogénio e T_f a temperatura de fusão.....	10
Tabela 4 - Sais /Líquidos Iónicos a utilizar no presente trabalho.	13
Tabela 5 - Doadores de ligações de hidrogénio que vão ser utilizados no presente trabalho.	14
Tabela 6 - Condutividade das soluções de [Ch]Cl : Gly (1:1) em função do teor de água em fracção mássica wt %, e fracção molar x de água à temperatura de 298 K e pressão atmosférica..	22
Tabela 7 - Densidade (g.cm^{-3}) do solvente eutéctico contendo cloreto de colina e ácido glicólico em função da temperatura (K) á pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão, os resultados estão apresentados na forma $\rho \pm \sigma$	24
Tabela 8 – Valores dos parâmetros a e b da equação (1) para o solvente eutéctico cloreto de colina e ácido glicólico (1:1) com diversos teores de água.	25
Tabela 9 - Viscosidade (mPa.s) de soluções aquosas de [Ch]Cl : Gly (1:1) em função da temperatura (K) à pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão, os resultados estão apresentados na forma $\eta \pm \sigma$	26
Tabela 10 – Coeficientes da equação (2) para o SE cloreto de colina e ácido glicólico (1:1) com diversos teores de água.....	29
Tabela 11- Condutividade das soluções de [Ch]Cl : Glu (1:1) em função do teor de água em fracção mássica wt %, e fracção molar x de água à temperatura de 298 K e pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão.	31
Tabela 12 - Densidade (g.cm^{-3}) do solvente eutéctico contendo cloreto de colina e ácido glutárico em função da temperatura (K) á pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão, os resultados estão apresentados na forma $\rho \pm \sigma$	33
Tabela 13 - Valores dos parâmetros a e b da equação (1) para o solvente eutéctico cloreto de colina e ácido glutárico (1:1) com diversos teores de água.....	34

Tabela 14 - Viscosidade (mPa.s) de soluções aquosas de [Ch]Cl : Glu (1:1) em função da temperatura (K) á pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão, os resultados estão apresentados na forma $\eta \pm \sigma$.	35
Tabela 15 – Coeficientes da equação (2) para o solvente eutéctico cloreto de colina e ácido glutárico (1:1) com diversos teores de água.	37
Tabela 16 - Condutividade das soluções de [Ch]Cl : Lev (1:2) em função do teor de água em fracção mássica wt %, e fracção molar x de água à temperatura de 298 K e pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão.	39
Tabela 17 - Densidade (g.cm ⁻³) do solvente eutéctico contendo cloreto de colina e ácido levulínico em função da temperatura (K) á pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão, os resultados estão apresentados na forma $\rho \pm \sigma$.	41
Tabela 18 - Valores dos parâmetros a e b da equação (1) para o solvente eutéctico cloreto de colina e ácido levulínico (1:1) com diversos teores de água.	42
Tabela 19 - Viscosidade (mPa.s) de soluções aquosas de [Ch]Cl : Lev (1:2) em função da temperatura (K) á pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão, os resultados estão apresentados na forma $\eta \pm \sigma$.	43
Tabela 20 - Coeficientes da equação (2) para o solvente eutéctico cloreto de colina e ácido levulínico (1:2) com diversos teores de água.	45
Tabela 21 - Condutividade das soluções de [Ch]Cl : Mal (1:1) em função do teor de água em fracção mássica wt %, e fracção molar x de água à temperatura de 298 K e pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão.	47
Tabela 22 - Densidade (g.cm ⁻³) do solvente eutéctico contendo cloreto de colina e ácido malónico em função da temperatura (K) á pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão, os resultados estão apresentados na forma $\rho \pm \sigma$.	49
Tabela 23 - Valores dos parametros a e b da equação (1) para o solvente eutéctico cloreto de colina e ácido malónico (1:1) com diversos teores de água.	50
Tabela 24 - Viscosidade (mPa.s) de soluções aquosas de [Ch]Cl : Mal (1:1) em função da temperatura (K) á pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão, os resultados estão apresentados na forma $\eta \pm \sigma$.	50
Tabela 25 - Coeficientes da equação (2) para o solvente eutéctico cloreto de colina e ácido malónico (1:1) com diversos teores de água.	53

Tabela 26 - Condutividade das soluções de [Ch]Cl : Oxa (1:1) em função do teor de água em fracção mássica wt %, e fracção molar x de água à temperatura de 298 K e pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão.	55
Tabela 27 - Densidade (g.cm^{-3}) do solvente eutético contendo cloreto de colina e ácido oxálico em função da temperatura (K) á pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão, os resultados estão apresentados na forma $\rho \pm \sigma$	57
Tabela 28 - Valores dos parâmetros a e b da equação (1) para o solvente eutético cloreto de colina e ácido oxálico (1:1) com diversos teores de água.	58
Tabela 29 - Viscosidade (mPa.s) de soluções aquosas de [Ch]Cl : Oxa (1:1) em função da temperatura (K) á pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão, os resultados estão apresentados na forma $\eta \pm \sigma$	59
Tabela 30 - Coeficientes da equação (2) para o solvente eutético cloreto de colina e ácido oxálico (1:1) com diversos teores de água.....	61
Tabela 31 - Apresentação dos máximos de condutividade de cada SEs.....	63

Glossário de abreviaturas

E_a – Energia de activação

LIs – Líquidos iónicos

R^2 – Factor de regressão linear

R_J – Contante dos gases perfeitos ($8,3144598 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

SEs – Solventes eutéticos profundos

VLE – Valor limite de exposição

Glossário de símbolos

σ – Condutividade

ρ – Densidade

ν – Frequência de onda

MM – Massa molar

wt % H₂O – Percentagem em massa de água

x H₂O – Percentagem molar de água

T – Temperatura

T_f – Temperatura de fusão

η – Viscosidade

1. Introdução

1.1 Solventes Alternativos

O preço pago pela sociedade para obter o nível de vida actual começou a ser posto em causa quando numerosas doenças humanas foram relacionadas com níveis de poluição elevados e exposição prolongada a substâncias tóxicas. Assim, para dar resposta a este tipo de problemas, começaram a desenvolver-se estudos no sentido de tornar as actividades químicas industriais mais limpas, surgindo um novo ramo da química a que se deu o nome de Química Verde. A Química Verde é definida como uma Química mais benigna, em que se verifica existir uma maior preocupação com a sustentabilidade e protecção ambiental, e também com os custos dos processos. Assim, tomando em conta simultaneamente factores químicos, ambientais e económicos, a Química Verde procurado desenvolver novas metodologias que dêem origem a processos e produtos mais benignos.

A Química Verde tem doze princípios^[1] que se passam a enunciar seguidamente:

- 1) Prevenção: É melhor prevenir a formação de subprodutos do que tratar ou limpar resíduos de processos químicos após sua geração;
- 2) Economia de átomos: Devem ser desenvolvidas estratégias sintéticas de modo a incorporar o maior número possível de átomos dos reagentes nos produtos finais;
- 3) Síntese Segura: Devem-se desenvolver metodologias sintéticas que utilizem e gerem substâncias o menos tóxicas possível à vida humana e ao ambiente;
- 4) Desenvolvimento de Produtos Seguros: Deve-se buscar o desenvolvimento de produtos mais eficazes ao mesmo tempo que não sejam tóxicos;
- 5) Diminuição de Solventes e Auxiliares: Evitar a utilização de substâncias auxiliares como solventes, agentes de purificação, secante e etc.; quando não é possível evitar a sua utilização, estas substâncias devem ser inócuas ou facilmente reutilizadas;
- 6) Eficiência Energética: É necessário o desenvolvimento de processos que ocorram à temperatura e pressão ambiente, para diminuir a energia gasta durante o processo que representa um impacto económico e ambiental;
- 7) Uso de Fontes de Matéria-Prima Renováveis: A matéria-prima deve ser proveniente de fontes inesgotáveis (renováveis);
- 8) Evitar a Formação de Derivados: Devem ser evitados os processos que envolvem intermediários com grupos bloqueadores, protecção/desprotecção ou qualquer modificação temporária de reagentes ou produtos intermédios por processos físicos e/ou químicos, pois essas etapas requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos;
- 9) Catálise: Devem ser usados catalisadores (tão selectivos quanto possível) em substituição aos reagentes estequiométricos, para aumentar a velocidade e o rendimento dos processos químicos;

- 10) Produtos Degradáveis: os produtos químicos deverão ser projectados de tal modo que, no final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócua e não persistam no ambiente;
- 11) Análise em Tempo Real para Prevenção de Poluição: Deverão ser viabilizados métodos analíticos para a monitorização e controlo em tempo real de compostos tóxicos, dentro do processo químico;
- 12) Química Segura para a Prevenção de Acidentes: A escolha das substâncias, bem como a sua utilização em um processo químico deve minimizar o potencial de acidentes químicos.

Este trabalho irá focar-se no desenvolvimento de produtos mais seguros, em particular, solventes menos tóxicos e mais benignos para a saúde humana e ambiente. Nos últimos anos vários factores desencadearam o surgimento da Química Verde em geral, e o desenvolvimento e estudo de novos solventes sustentáveis, em particular. Estes factores são principalmente o estudo da toxicidade de diversos solventes orgânicos comumente utilizados, o aperfeiçoamento das técnicas analíticas utilizadas permitindo o aumento do seu limite de detecção e implementação de legislação cada vez mais restritiva no que diz respeito à perigosidade dos solventes. Dentro dos solventes alternativos é de destacar uma classe particular, a dos Líquidos Iónicos (LIs). Os LIs foram descobertos em 1888 por S. Gabriel e J. Wiener, quando sintetizaram o nitrato etanolamónio [2]. Os LIs são, por definição, sais líquidos com temperatura de fusão até 100°C [3], constituídos por um catião orgânico volumoso e um anião que pode ser orgânico ou inorgânico. Em termos de Química Verde a sua propriedade mais importante é a pressão de vapor desprezável à temperatura ambiente [3]. Estes novos solventes são conhecidos pela sua versatilidade, devido às inúmeras combinações possíveis entre catiões e aniões, sendo possível afirmar que teoricamente é possível sintetizar cerca de mais de 10^6 LIs para finalidades diferentes e com propriedades química e biológicas diferentes.

Na Figura 1 pode-se observar a evolução do número de trabalhos publicados em LIs nos últimos anos.

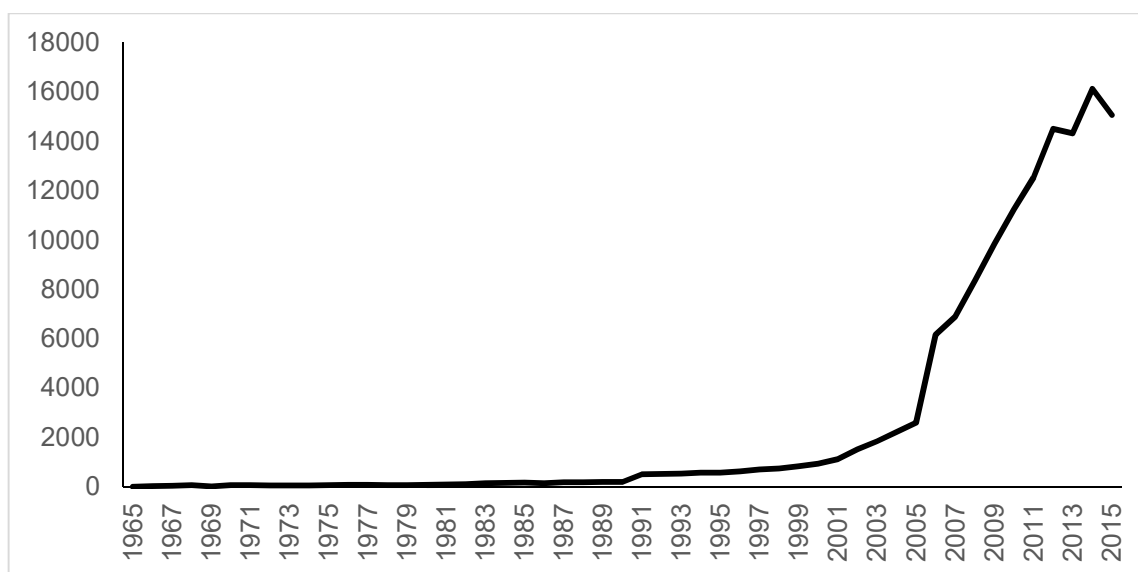


Figura 1 - Número de publicações sobre LIs por ano [4].

Como se pode verificar pela análise da Figura 1, os LIs começaram a ser mais investigados no final dos anos 80. No início dos anos 90 começou a subir o número de publicações relacionadas com a utilização destes solventes, depois de Wilkes ter demonstrado que era possível obter LIs estáveis ao ar e á humidade. No final dos anos 90 houve um crescimento de forma mais exponencial do número de publicações de LIs, com um número crescente de aplicações.

Embora os LIs apresentem propriedades mais benignas que os solventes orgânicos vulgarmente utilizados, como a sua praticamente nula volatilidade á temperatura ambiente, estes solventes apresentam riscos para os ecossistemas e ambiente porque muitos deles têm por base substâncias que são consideradas tóxicas, e podem representar uma ameaça para a fauna e flora existentes [5].

Nos últimos anos e como alternativa aos LIs, os solventes eutéticos (SEs) tem sido amplamente explorados. Por definição, mistura eutética é formada quando dois compostos normalmente sólidos dão origem a um outro composto com uma temperatura de fusão inferior às temperaturas de fusão dos dois compostos puros, seus constituintes. As misturas eutéticas são amplamente utilizadas na fabricação de ligas metálicas e também na indústria farmacêutica. No entanto, quando nos referimos a SEs como solventes alternativos referimo-nos a solventes eutéticos sintetizados a partir de um sal e de normalmente de um doador de pontes de hidrogénio. Assim, nesta perspectiva, podemos afirmar que os SEs possuem propriedades semelhantes às dos LIs como é o caso da baixíssima pressão de vapor á temperatura ambiente, pois são constituídos por compostos iónicos. No entanto, existem outros solventes eutéticos obtidos a partir de compostos não iónicos e de fontes naturais cujas propriedades os incluem também no grupo dos solventes alternativos.

Relativamente ao número de publicações sobre SEs, foi feita uma análise de publicações utilizando a *ISI Web of Knowledge* que se apresenta na Figura 2.

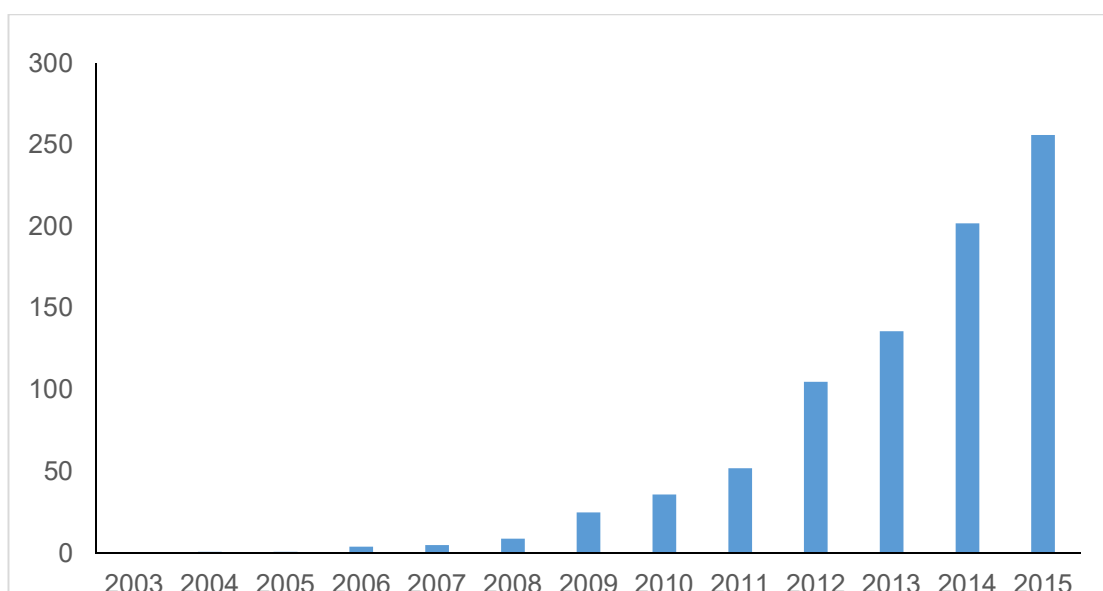


Figura 2 - Variação de número de publicações sobre SEs ao longo dos anos [6].

Efectuando uma comparação dos gráficos apresentados nas Figuras 1 e 2, pode-se verificar que existem um número muito superior de publicações em LIs do que em SEs, embora ambas estas duas classes de solventes apresentem um crescimento exponencial do número de publicações nos últimos anos.

Seguidamente fez-se ainda uma pesquisa por área de aplicação, para se compreender a que área de investigação e para onde estão mais direccionados os SEs, e por região geográfica de publicação para se perceber quais os países e regiões que estão a apostar mais no estudo dos SEs. Na Europa foram considerados apenas os países da União Europeia e a Suíça, apresentando-se nas Figuras 3 e 4 os respectivos resultados. Como se pode verificar nestas figuras, as publicações sobre solventes eutéticos abrangem em grande maioria a área da Química e um pouco da área da Electroquímica. Uma vez que a aplicação destes compostos como solventes ainda não é significativa, as suas propriedades termofísicas ainda não se encontram estudadas de forma extensa embora o número de publicações relacionadas com este tema tenha vindo a crescer (Química-Física) de forma a pudermos compreendê-las melhor e assim desenhar solventes eutéticos adequados a finalidade em causa. Em relação aos países/regiões nota-se um grande número de publicações na Europa e na Ásia, onde a China desempenha um papel importante. Curiosamente, USA e Canadá não apresentam um número de publicações significativo sobre estes solventes.

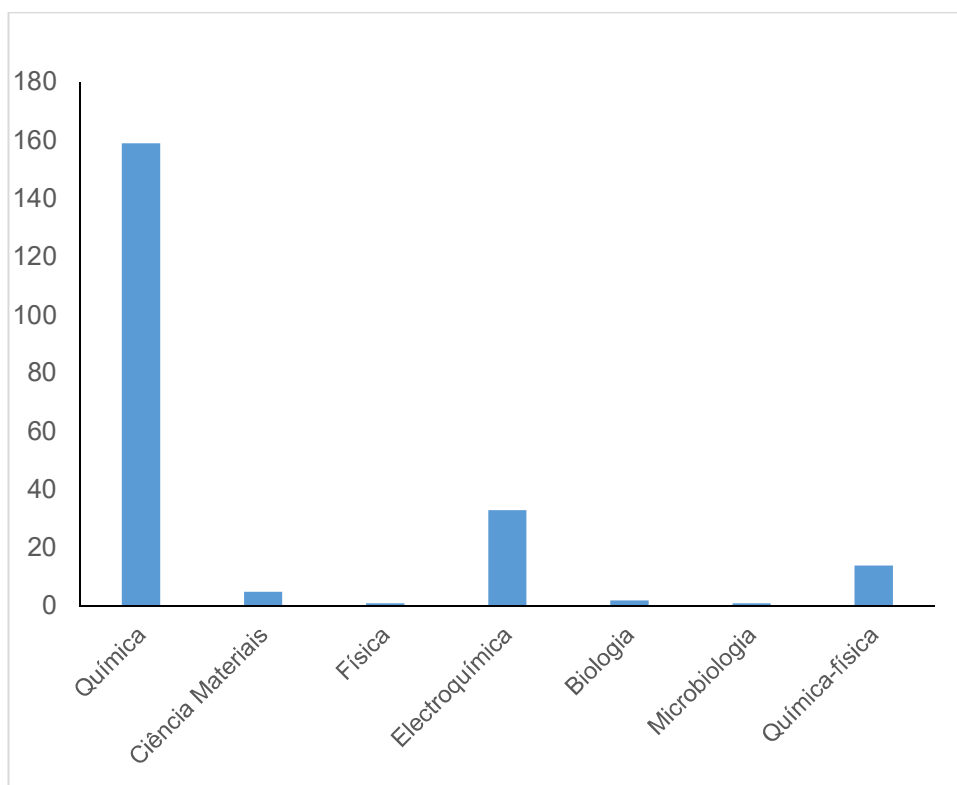


Figura 3 - Número de publicações de SEs por área científica ^[6].

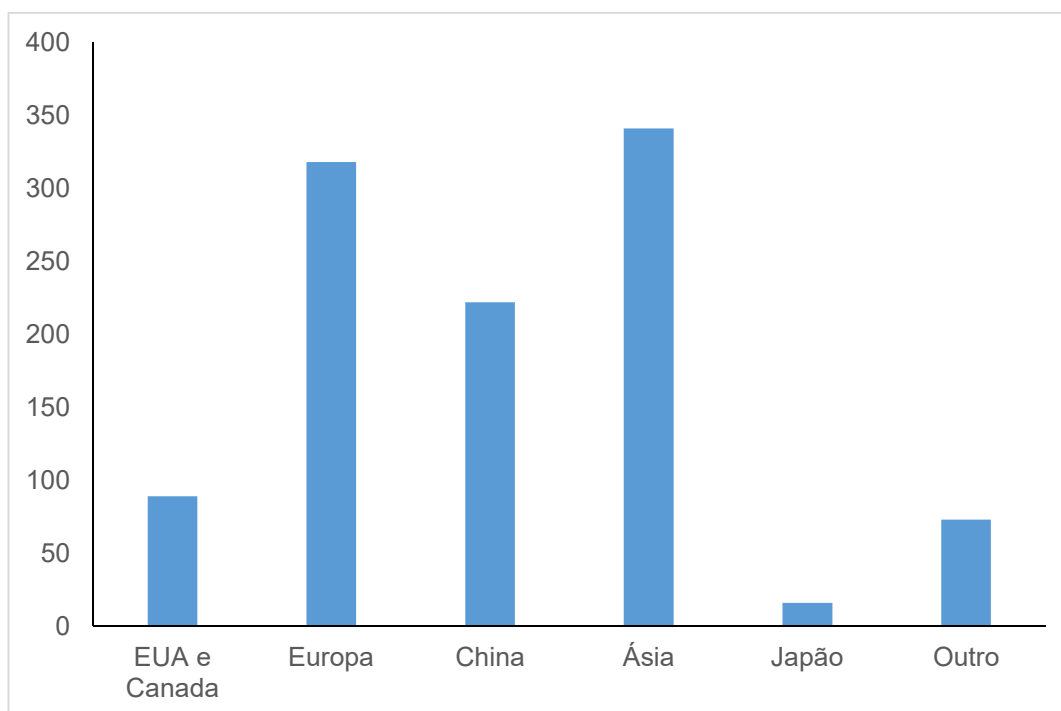


Figura 4 - Localização de publicações de SEs por área geográfica ^[6]

Por fim efectuou-se uma pesquisa utilizando como palavras-chave “deep eutectic solvents” e “extraction” de forma pudermos verificar a pertinência do presente tema, tendo-se obtido cento e quinze (115) resultados ^[7].

Pode-se fazer uma análise dos doze princípios da Química Verde ^[1] no desenvolvimento dos SEs, podendo-se tirar as seguintes elações:

- Relativamente ao princípio um, os SEs são sintetizados por aquecimento ou moagem dos reagentes não dando origem a produtos secundários, nem são necessários passos de purificação;
- No que toca ao princípio dois, os SEs são constituídos por todos os átomos dos seus reagentes de partida;
- Em relação ao princípio três, os SEs têm uma síntese segura e não dão origem a subprodutos nem necessitam de solventes na sua preparação;
- Abordando agora o princípio quatro, a maioria dos SEs são constituídos por substâncias de fontes renováveis, não tóxicas. O sal mais utilizado na síntese de SEs é o cloreto de colina que é uma vitamina do complexo B que é normalmente utilizada para aditivação de ração animal;
- Em relação ao princípio cinco vai ser aplicado em relação aos SEs porque os SEs não requerem processos de purificação, tornando mais sustentável a sua produção;
- Em relação ao princípio seis, pelo facto de os SEs não terem pressão de vapor, podem ser trabalhados à pressão atmosférica sem necessidades de serem

trabalhados com outras pressões diferentes, logo vai-se ter uma maior eficiência energética;

- Em relação ao princípio sete, maior parte dos SEs são produzidos partir de compostos de fontes renováveis;
- Em relação ao princípio oito, não dão origem a compostos derivados;
- Verificando agora o princípio dez, a maior parte dos SEs são biodegradáveis, porque são constituídos por produtos naturais;
- Finalmente o princípio doze, como os SEs são constituídos por produtos naturais, *a priori* não irão provocar acidentes, comparados com os produtos sintéticos.

1.2 Solventes Eutéticos

Tal como foi mencionado anteriormente, mistura eutética é uma mistura que contém um ponto eutético que é definido como a composição que conduz a um composto único com uma temperatura de fusão mínima e inferior às temperaturas de fusão dos dois compostos puros, seus constituintes. O estudo do comportamento destas misturas binárias pode ser efectuado através de diagramas de equilíbrio sólido-líquido, onde é representada a variação da temperatura em função da composição da mistura.

Quando se têm misturas binárias de dois compostos sólidos, em que se podem formar diversas fases em equilíbrio consoante a percentagem molar de cada um desses compostos envolvidos e a temperatura, vai-se obter um diagrama de equilíbrio de fases onde se representam as diversas fases em equilíbrio sob a forma de diversas regiões e as linhas representam transições de uma fase para outra fase.

Na Figura 5, apresenta-se um sistema de equilíbrio binário sólido-líquido.

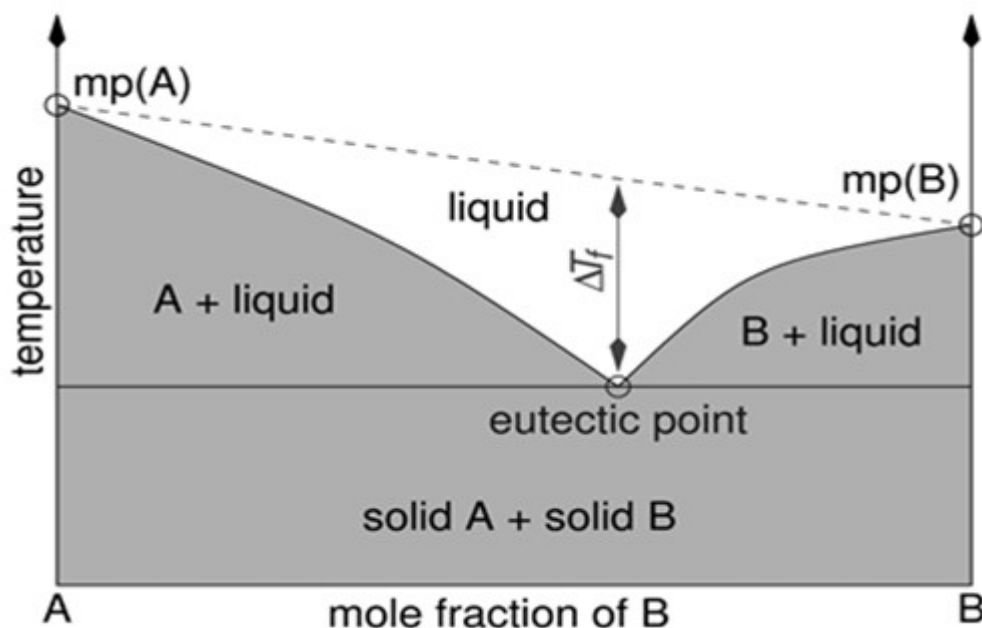


Figura 5 - Representação de um equilíbrio sólido-líquido com o ponto eutético [3].

Na Figura 5 pode-se observar o ponto eutético, ou seja, a mistura com uma composição que corresponde a um valor de temperatura de fusão mínimo. De salientar que uma diminuição da temperatura no ponto eutético leva a transição de uma só fase líquida para uma mistura dos dois compostos no estado sólido. Em qualquer das outras composições, a mistura líquida dos dois compostos dá origem, por diminuição de temperatura, a um equilíbrio sólido + líquido e só a temperaturas mais baixas, a uma mistura dos dois sólidos. Ainda se pode observar que na Figura 5 existe uma linha a tracejado que une os dois pontos de fusão dos compostos puros. Comparando com a curva experimental de equilíbrio sólido-líquido representada a cinzento da zona de estado físico líquido representada a branco, verifica-se realmente uma diminuição da temperatura de fusão em relação à média das temperaturas de fusão dos dois compostos puros. Ainda de referir que a zona cinzenta corresponde à zona de fase sólida de um dos compostos ou dos dois,

Em termos moleculares, pode-se afirmar que no ponto eutético existe uma interação intermolecular entre os dois componentes levando à formação de um novo composto. Deste modo, o aumento da temperatura de uma mistura eutética sólida faz com que apenas uma fase líquida exista e não um equilíbrio sólido-líquido como ocorre a todas as outras composições. A interação entre os dois compostos pode ser estabelecida através da formação de pontes de hidrogénio ou simplesmente através da formação de interações de van der Waals, que embora mais fracas normalmente ocorrem numa região mais extensa [3].

Neste trabalho, pretende-se estudar misturas eutéticas no estado líquido à temperatura ambiente, de forma a poderem ser utilizadas como solventes alternativos aos solventes tradicionais. Por outro lado, é possível sintetizar SEs não tóxicos e sustentáveis, se na sua preparação forem utilizados compostos de partida não tóxicos, de origem natural. Ainda de realçar que os solventes tradicionais são fabricados de modo industrial, em refinarias, e por isso os seus índices de poluição são elevados, dado que têm um valor limite de exposição (doravante VLE) com concentrações máximas admissíveis para o ser humano bastante baixas. Na Tabela 1 serão ilustrados estes valores de VLE (concentração em ppm) dos solventes tradicionais para que se possa percepcionar o seu real perigo quando se refere à exposição de operadores laboratoriais, de fábrica, bem como outros indivíduos que tem de lidar de perto com estes agentes químicos [8].

Tabela 1 - Valores de VLE, Perigosidade e Flash Point de solventes comuns [8].

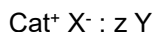
Solvente	VLE (ppm)	Perigosidade relativa	Flash Point (°C)
Etanol	1000	8300	12
Isopropanol	200	4200	20
Acetona	500	1050	-17
Metil-etil-cetona	200	620	-6
Hexano	50 (n-hexano) 500	1300	-21
Tolueno	50	305	4
Xileno	100	1350	30
Dimetil-formamida	10	200	67
Acetato de etilo	400	1160	13

Como se pode verificar pela análise da Tabela 1, os valores de VLE dos diversos solventes mostram que é necessário uma pequena dosagem para que trabalhadores e operadores fiquem expostos ao perigo. A acrescentar o facto de estes solventes terem de ser sintetizados por processos de refinação, ao contrário dos SEs que são sintetizados de forma mais simples e económica, por mistura e aquecimento ou moagem dos reagentes. Por outro lado, os solventes eutéticos por serem constituídos por moléculas naturais não vão oferecer nenhum tipo de problemas ao meio ambiente, dados estes compostos existirem nele em abundância. Também de assinalar a questão de alguns SEs não possuírem pressão de vapor à temperatura ambiente, uma vez que estes são constituídos por um sal ou líquido iónico e um doador de pontes de hidrogénio.

Em 2001, Abbott introduziu o conceito de solvente eutético profundo, do inglês *deep eutectic solvents*, para misturas eutéticas formadas por um sal ou um líquido iónico, normalmente um sal de amónio quaternário, em que o anião é quase sempre um ião cloreto e um doador de pontes de hidrogénio. Esta designação deriva do facto de terem sido obtidos compostos com uma diminuição do ponto de fusão de mais de 200 °C em relação aos compostos de partida. Assim, os SEs são sistemas formados por uma mistura eutética de ácidos de Lewis e Bronsted e bases que podem conter uma variedade de espécies catiónicas ou aniónicas. Os SEs são normalmente compostos por uma vasta gama de pares de iões não simétricos em termos da sua forma e tamanho dando origem a compostos desorganizados ao nível molecular, ou seja, com baixos pontos de fusão. A deslocalização da carga no anião e o aumento do seu tamanho ocorre através do estabelecimento das pontes de hidrogénio entre o anião do sal ou líquido iónico e o doador de pontes de hidrogénio, enfraquecendo a interacção catião-anião e portanto diminuindo o ponto de fusão da mistura eutética em relação aos pontos de fusão de cada um dos componentes [3].

Em 2001, Abbott e a sua equipa de investigação [3] descobriu que uma variedade de sais de amónio quaternários aquecidos com ZnCl_2 formam misturas eutéticas. O ponto de fusão mais baixo, 23°C – 25°C foi obtido quando o cloreto de colina foi usado com a ureia, o doador de pontes

de hidrogénio. De acordo com este grupo de investigadores, os SEs podem ser descritos pela fórmula geral:



onde Cat^+ é um catião amónio, fosfónio ou sulfónio, e X^- é uma base de Lewis, geralmente um anião haleto. O complexo aniónico é formado entre X^- e um ácido de Bronsted e Lewis Y e z refere-se ao número de moléculas Y que interagem com o anião.

A maioria dos estudos sobre SEs tem-se focado em catiões amónio quaternários e imidazólio, com particular ênfase nos sistemas usando o catião 2 – hidroxietil trimetilamónio, vulgarmente designado por cloreto de colina, $[\text{Ch}] \text{Cl}$. De acordo com Abbott e a sua equipa ^[3] os SEs são classificados dependendo da natureza do agente complexante utilizado, de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação dos SEs segundo Abbott e a sua equipa ^[3].

Tipo	Fórmula geral	Termos
Tipo I	$\text{Cat}^+ \text{X}^- : z \text{MCl}_x$	$\text{M} = \text{Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In}$
Tipo II	$\text{Cat}^+ \text{X}^- : z \text{MCl}_x \cdot y \text{H}_2\text{O}$	$\text{M} = \text{Cr, Co, Cu, Ni, Fe}$
Tipo III	$\text{Cat}^+ \text{X}^- : \text{RZ}$	$\text{Z} = \text{CONH}_2, \text{COOH, OH}$
Tipo IV	$\text{MCl}_x + \text{RZ} = \text{MCl}_{x-1}^+ \cdot \text{RZ} + \text{MCl}_{x+1}^-$	$\text{M} = \text{Al, Zn e Z} = \text{CONH}_2, \text{OH}$

Os SEs do tipo I são formados a partir de MCl_x e sais quaternários de amónio ou de imidazólio com um halogeneto metálico. Exemplos de SEs tipo I incluem os já conhecidos cloreto de aluminato/imidazólio que é líquido á temperatura ambiente e líquidos iónicos menos comuns formados por sais de imidazólio e vários halogenetos de metal incluindo o FeCl_2 e os seguintes halogenetos metálicos ^[3]: AgCl , CuCl , LiCl , CdCl_2 , CuCl_2 , SnCl_2 , ZnCl_2 , LaCl_3 , YCl_3 , e SnCl_4 .

Os SEs do tipo I são formados a partir de MCl_x e sais quaternários de amónio ou de imidazólio com um halogeneto metálico. Exemplos de SEs tipo I incluem os já conhecidos cloreto de aluminato/imidazólio que é líquido á temperatura ambiente e líquidos iónicos menos comuns formados por sais de imidazólio e vários halogenetos de metal incluindo o FeCl_2 e os seguintes halogenetos metálicos ^[3]: AgCl , CuCl , LiCl , CdCl_2 , CuCl_2 , SnCl_2 , ZnCl_2 , LaCl_3 , YCl_3 , e SnCl_4 .

A gama de halogenetos de metais não hidratados que têm um ponto de fusão adequado para formar SEs de tipo I é limitada. No entanto, podem ser utilizados haletos de metais hidratados e o cloreto de colina (SEs do tipo II). O baixo custo de diversos sais metálicos hidratados, juntamente com a baixa reactividade ao ar atmosférico e à humidade, viabiliza a sua utilização industrial.

Os SEs de tipo III são formados a partir de cloreto de colina e doadores de pontes de hidrogénio, devido à sua capacidade de solvatar uma vasta gama de espécies de metais de transição incluindo cloretos e óxidos. Uma diversidade de doadores de ligação de hidrogénio foram analisados como precursores dos SEs utilizando amida, ácidos carboxílicos e álcoois. Estes SEs têm um método de preparação simples, não apresentam reactividade com a água, tem baixo custo

e uma grande parte é biodegradável. A vasta gama de doadores de ligação de hidrogénio disponíveis significa que existe uma grande versatilidade destes SEs, em termos de propriedades termofísicas, que posteriormente podem ser adaptadas às exigências das aplicações a que estes SEs se destinam. Os SEs de tipo III têm sido utilizados produção de biodiesel a partir do glicerol, processamento de óxidos de metais e síntese de derivados da celulose. A maioria dos LIs utilizados na formação de SEs contém um catião orgânico de amónio, fosfónio e sulfónio. A utilização de catiões inorgânicos geralmente não promove a formação de eutéticos de baixo ponto de fusão devido à sua elevada densidade de carga, apesar de anteriormente ter sido demonstrado que a utilização de misturas de haletos de metal com ureia pode dar origem a SEs com temperaturas de fusão inferiores a 150 °C [3].

Os SEs de tipo IV são obtidos incorporando em eutéticos de temperatura ambiente uma variedade de metais de transição em meio de cloreto, como por exemplo o Zn ou o Al e doadores de pontes de hidrogénio que são referenciados por exemplo na tabela 5 [3].

Neste trabalho irão ser estudados SEs do Tipo III, baseados no catião de amónio quaternário: colina. Este catião é atóxico e tem um custo relativamente reduzido, em comparação com os catiões imidazólio e piridínio. O cloreto de colina tem uma classificação de pró-vitamina na Europa e é produzido à escala de mega tonelada como suplemento alimentar animal. Para se produzir o [Ch]Cl tem de ser utilizado um mecanismo de reacção de um passo em fase gasosa entre HCl, óxido de etileno e trimetilamina, sendo desprezáveis do ponto de vista ambiental os resíduos desta reacção[3].

De seguida apresentam-se na Tabela 3 exemplos de alguns doadores de pontes de hidrogénio, assim como as suas temperaturas de fusão. Também se encontram listados os rácios molares destes compostos, geralmente utilizados na formação de SEs com o cloreto de colina, e a temperatura de fusão do solvente eutético obtido.

Tabela 3 - Exemplos de SEs baseados no sal cloreto de colina ($T_{\text{fusão}} = 303\text{ °C}$) e suas temperaturas de fusão [3]. DPH designa doador de pontes de hidrogénio e T_f a temperatura de fusão.

Doador de lig. de H	T_f DPH (°C)	Rácio molar [Ch]Cl :DPH	T_f DES (°C)
Ácido Malónico	134	1:1	10
Ureia	134	1:2	12
Acido Fenilacético	77	1:1	25
Ácido Oxálico	190	1:1	34
Ácido Cítrico	149	1:1	69

1.3 Líquidos Iónicos Versus Solventes Eutéticos

Quando comparados com os LIs, os SEs apresentam algumas vantagens, sendo de salientar a sua fácil preparação o que lhes confere uma maior viabilidade de aumento de escala do processo para produção industrial. Por outro lado, outra vantagem dos SEs é o facto destes compostos resultarem da reacção directa entre dois compostos, não havendo formação de subprodutos e portanto eliminando passos de separação e purificação, que normalmente são caros e pouco verdes. Em relação á natureza dos reagentes constituintes dos SEs, estes são em grande parte químicos de origem natural, de custo relativamente barato e são dados como grau de perigosidade 1, o que, do ponto de vista do ser humano e do meio ambiente, lhes confere mais uma vantagem quando comparado com os outros solventes incluindo LIs.

No que respeita ainda à toxicidade dos SEs, verifica-se que embora existam estudos de toxicidade para cada um dos componentes dos SEs, ainda existem muito poucos estudos que provem que os SEs não são tóxicos.

Existem poucos estudos comparativos de SEs e LIs. Embora a grande maioria dos SEs estudados e sintetizados sejam preparados a partir de um sal ou líquido iónico que muitas vezes não é líquido á temperatura ambiente, podendo portanto fornecer uma comparação directa com este sal ou líquido iónico, esta comparação não se encontra efectuada na literatura aberta. Existem apenas um estudo onde se comparam as propriedades termofísicas dos SEs com LIs análogos. Florindo et al ^[9] fizeram um estudo em que comparam os SEs sintetizados a partir do cloreto de colina e ácidos carboxílicos, malónico glicólico e levulínico, na razão molar de 1:1 com os seus LIs análogos, colina malonato, [Ch][Mal], colina glicolato [Ch][Gly] e colina levulinato [Ch][Lev]. Na Figura 6 apresenta-se uma comparação da densidade dos SEs e LIs análogos em função da temperatura. Pode-se verificar que apesar de apresentarem valores de densidade muito próximos, os solventes eutéticos têm uma densidade maior que o seu líquido iónico análogo ^[10]. Esta diferença pode ser atribuída ao facto de os LIs terem menos teor de água que os SEs análogos ^[9].

Os resultados de viscosidade obtidos pelos mesmos autores para os SEs e os LIs encontram-se apresentados na Figura 7. Como se pode verificar na Figura 7, os LIs apresentam viscosidades muito superiores aos seus SEs correspondentes ^[10]. Os LIs são mais viscosos que os solventes eutéticos análogos sendo esta diferença bastante acentuada para o caso do [Ch][Mal], especialmente quando comparado a temperaturas baixas. O facto de estes SEs serem menos viscosos que os LIs, pode-se considerar uma vantagem do ponto de vista da sua utilização como solventes. Estes compostos na forma de SEs promovem uma transferência de massa mais rápida do que os LIs análogos, porque conforme referido na literatura os LIs têm um teor de água muito inferior (entre 0,1 – 0,2 wt % H₂O) quando comparados com os SEs correspondentes (entre 0,2 – 0,5 wt % H₂O) ^[9].

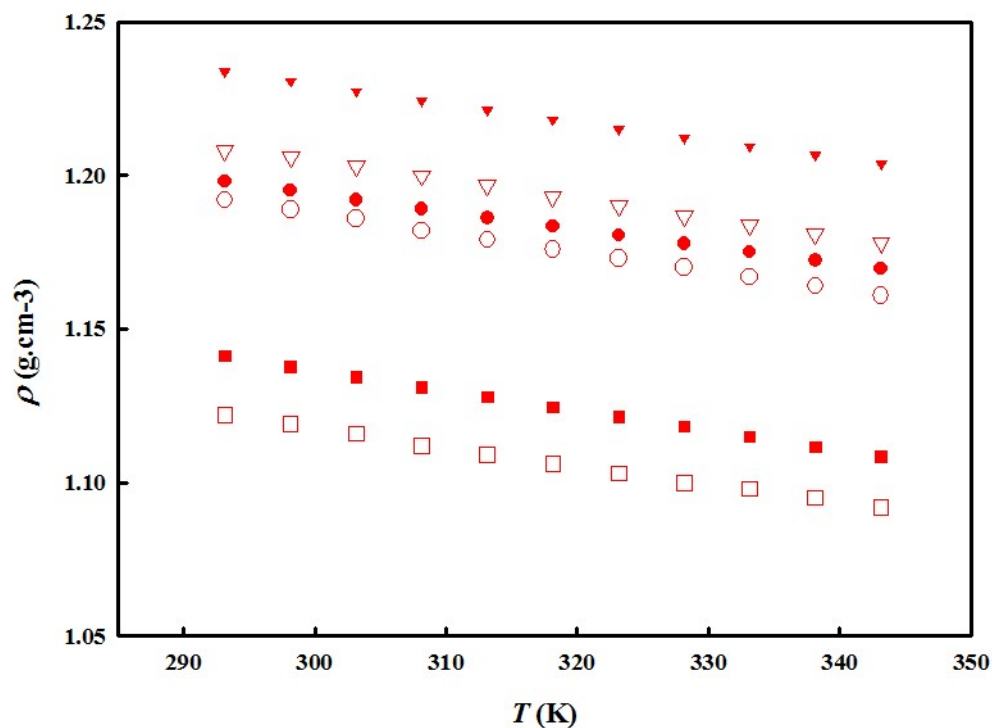


Figura 6 – Dados experimentais de densidade ρ em função da temperatura T de SEs: [Ch]Cl :Mal (▼), [Ch]Cl :Gly (●), [Ch]Cl :Lev (■) e LIs: [Ch][Mal] (▽), [Ch][Gly] (○), [Ch][Lev] (□) ^[9].

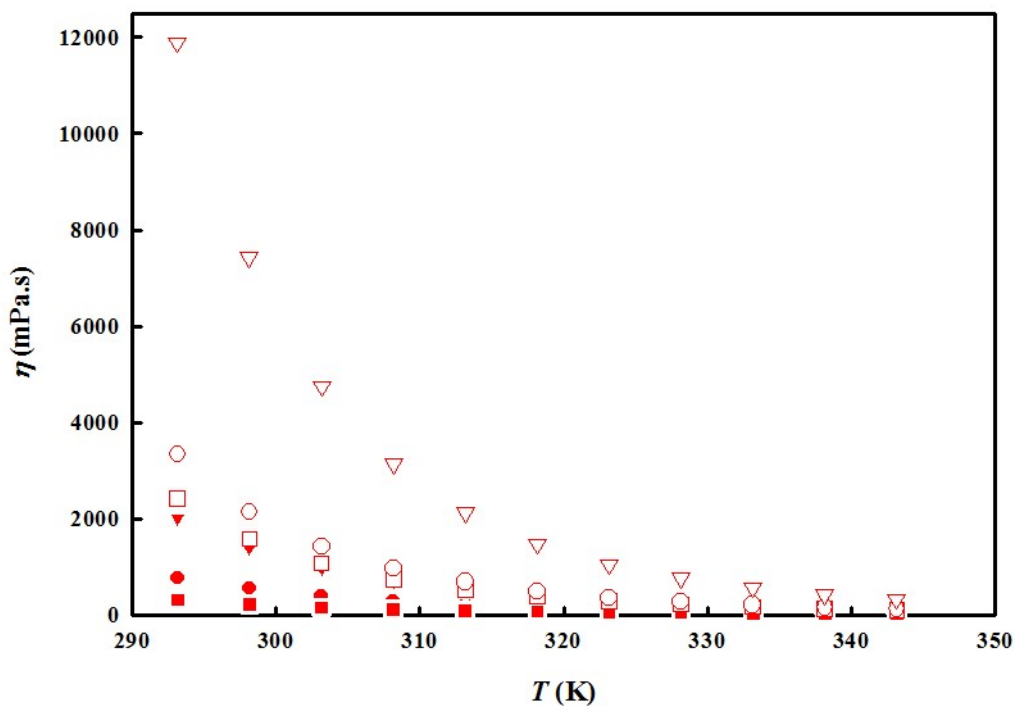


Figura 7 - Dados experimentais de viscosidade η em função da temperatura T de SEs: [Ch]Cl :Mal (▼), [Ch]Cl :Gly (●), [Ch]Cl :Lev (■) e LIs: [Ch][Mal] (▽), [Ch][Gly] (○), [Ch][Lev] (□) ^[9].

De assinalar que nas Figuras 6 e 7, os valores assinalados com marcas preenchidas são de SEs e de marcas apenas com contorno e branco no interior são de LIs.

1.4 Motivação

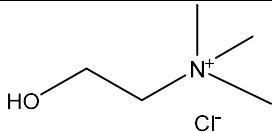
Como foi mostrado anteriormente, os SEs estão ainda na sua infância em relação à sua utilização como solventes. A principal desvantagem dos SEs no que diz respeito à sua utilização como solvente é a elevada viscosidade da maior parte dos SEs à temperatura ambiente, uma característica que já é comum a muitos LIs quando comparados com solventes orgânicos. Assim, muitos investigadores optam por adicionar uma quantidade de água controlada aos SEs de forma a reduzir a sua viscosidade. *Abbott* e a sua equipa ^[3], mostrou que a introdução da água nos SEs provoca uma alteração das suas propriedades termofísicas, da mesma forma como a introdução de água num líquido iónico ou num solvente orgânico. Por exemplo, em SEs do tipo III, mais especificamente no Reline, que é composto por cloreto de colina e ureia, verificaram-se alterações moderadas na densidade, índice de refração e pH e uma variação exponencial na viscosidade e na condutividade ^[11].

Outros investigadores consideram a água como um composto estruturante na formação dos SEs, e incluem-no em proporções estequiométricas juntamente com os reagentes ^[12]. Surgem assim algumas questões na comunidade científica: a introdução de água com grande capacidade de doar pontes de hidrogénio afecta a estabilidade do SEs? Quando é utilizada água para diminuir a viscosidade do SEs tenho uma mistura de água + SEs ou água + doador de pontes de hidrogénio + cloreto de colina?

Este trabalho pretende responder a algumas destas questões através do estudo de propriedades termofísicas de soluções aquosas de SEs e SEs “puros”. Este tipo de estudos é inexistente na literatura mas é questão da estabilidade do SEs em presença de água é muito pertinente para a sua aplicação.

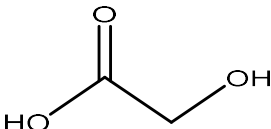
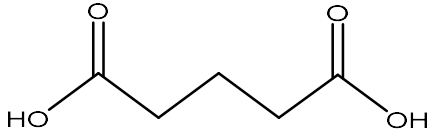
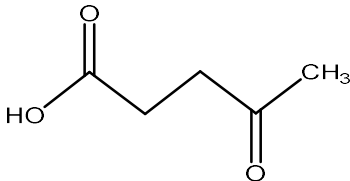
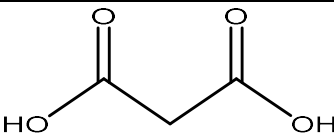
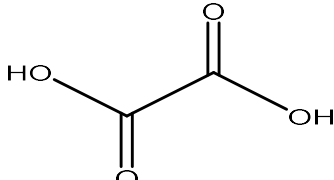
Na Tabela 4, apresentam-se os sais/líquidos iónicos que vão ser utilizados neste trabalho, com os respectivos dados de massa molar (MM) e temperatura de fusão (T_f).

Tabela 4 - Sais /Líquidos Iónicos a utilizar no presente trabalho.

Nome IUPAC	Nome habitual	Estrutura molecular	MM (g.mol ⁻¹)	T_f (°C)
(2-hydroxyethyl) trimethylammonium chloride	Cloreto de colina		139,62	302,0

Na Tabela 5, apresentam-se os doadores de pontes de hidrogénio que vão ser utilizados neste trabalho, com os respectivos dados de massa molar e temperatura de fusão.

Tabela 5 - Doadores de ligações de hidrogénio que vão ser utilizados no presente trabalho.

Nome IUPAC	Nome habitual	Estrutura molecular	MM (g.mol ⁻¹)	T _f (°C)
Ácido 2-hidroxietanóico	Ácido glicólico		76,05	80,0
Ácido pentanodióico	Ácido glutárico		132,12	96,5
Ácido 4-oxopentanóico	Ácido levulínico		116,12	34,0
Ácido propanodióico	Ácido malónico		104,03	135,5
Ácido etanodióico	Ácido oxálico		90,03	101,5

Assim, a nível experimental, o principal objectivo deste trabalho é a medição de propriedades termofísicas, como a condutividade, a densidade e a viscosidade de soluções aquosas dos SEs. É esperado que a análise destes resultados possibilite inferir sobre a estabilidade dos SEs em estudo em soluções aquosas, e a influência da água nas propriedades termofísicas dos SEs.

2. Materiais e métodos

2.1 Materiais

2.1.1 Reagentes

Cloreto de colina ([Ch]Cl, $\geq 98\%$ pureza mássica) foi adquirido na Sigma-Aldrich, e foi seco em vácuo antes de ser utilizado. Ácido glicólico ($\geq 99\%$ pureza mássica), ácido glutárico ($\geq 99\%$ pureza mássica), ácido levulínico ($\geq 99\%$ pureza mássica), ácido malónico ($\geq 99\%$ pureza mássica) e ácido oxálico ($\geq 99\%$ pureza mássica) foram também adquiridos na Sigma-Aldrich, e foram usados conforme recebidos. O estado físico de cada um dos compostos de partida dos SEs pode ser observado na Figura 8. De salientar que apenas o ácido levulínico é líquido à temperatura ambiente. Nas Tabelas 4 e 5 apresentadas anteriormente, encontram-se as respectivas estruturas químicas.



Figura 8 - Reagentes utilizados na preparação de SEs, A – Cloreto de Colina, B – Ácido Glicólico, C – Ácido Glutárico, D – Ácido Levulínico, E – Ácido Malónico, F – Ácido Oxálico.

2.1.2 Preparação dos SEs

O método de síntese de solventes eutéticos utilizado por Florindo et al. ^[9], a moagem dos dois reagentes sólidos na proporção desejada, foi adoptado neste trabalho para garantir que não existe formação de produtos de reacção secundários, facto que é verificado quando se utiliza o método de aquecimento para estes doadores de pontes de hidrogénio. Finalmente, os SEs obtidos foram colocados num banho de ultra-sons por cerca de um minuto e meio, de forma a garantir que se obtinha uma solução límpida, homogénea e sem bolhas de ar.

Na Figura 9, está representado o início de uma síntese de SEs, com os dois reagentes de partida num almofariz, prontos para a moagem.



Figura 9 - O almofariz preparado para o início da síntese.

Após 10 minutos de moagem, apresenta-se na Figura 10 o aspecto do SE obtido.



Figura 10 - Aspecto da síntese após cerca de 10 minutos de trabalho mecânico de moagem.

Por fim, e após todo o processo de moagem, de forma a garantir-se que o SEs se encontra completamente homogeneizado, o composto é levado ao banho de ultra-sons representado na Figura 11.



Figura 11 - Banho de ultra-sons.

De seguida, na Figura 12 apresentam-se todos os SEs que foram sintetizados e utilizados no trabalho.



Figura 12 - Os solventes eutéticos utilizados no trabalho, da esquerda para a direita, Cloreto de Colina + Ácido Glicólico (1:1), Cloreto de Colina + Ácido Glutárico (1:1), Cloreto de Colina + Ácido Levulínico (1:2), Cloreto de Colina + Ácido Malónico (1:1) e Cloreto de Colina + Ácido Oxálico (1:1).

2.2 Métodos experimentais

2.2.1 Determinação do teor de água

Para determinar a quantidade de água presente num SE, utilizou-se o Karl Fisher da marca *Metrohm 831 KF Coulometer*. Este aparelho é constituído por um painel onde se pode verificar o valor em *ppm* da quantidade de água, por exemplo quando o indicador indica que existem 10000 *ppm* de água, isto significa que o nosso fragmento tem 1% de água. Na síntese dos SEs é importante determinar-se a quantidade de água que estes têm presente, pois estes compostos são muito hidrofílicos e qualquer valor de água pode afectar os resultados.

Para se utilizar o aparelho, deve-se colocar a amostra numa seringa e ir previamente à balança para medir da sua massa, e por fim colocar a seringa em posição para injectar. Para iniciar a análise injectam-se 4 a 5 gotas da amostra.

De seguida deve-se ir novamente à balança para determinar a massa da seringa com a amostra restante e fazer a diferença das duas massas. Por fim, deve-se introduzir a massa no Karl Fisher e pressionar o botão de ENTER duas vezes, após o que sairá o resultado da titulação. O aparelho de medição de água pelo método de Karl Fisher utilizado neste trabalho encontra-se ilustrado na Figura 13.



Figura 13 - O aparelho de medição de água pelo método de Karl Fisher.

2.2.2 Espectro de Infravermelhos com transformada de Fourier (ATR-FTIR)

Os espectros ATR-FTIR foram adquiridos num espectrómetro *Bruker IFS 66/S FTIR* (Bruker Daltonics, MA, EUA) utilizando uma célula de ATR única reflexão (DuraDisk, equipado com um cristal de diamante). Os dados foram registados à temperatura ambiente, na gama de 4000-600 cm^{-1} , com uma resolução de 8 cm^{-1} . Foram adquiridos cinco espectros de réplicas para cada amostra de SE, a fim de avaliar a reprodutibilidade no programa v5.0 OPUS.

2.2.3 Determinação da condutividade

O condutivímetro utilizado no presente trabalho é da marca *Consort* e modelo *C3010* e tem uma precisão de 0,001 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, e está equipado com um eléctrodo de platina com uma constante da célula de 0,07 a 13 cm^{-1} .

A primeira etapa na medida da condutividade consiste em proceder à calibração do condutivímetro com soluções padrão de KCl com uma concentração de 0,01 M, sendo o valor de calibração para uma temperatura de 298 K de 1413 μS , fornecidas pelo fabricante.

Após este procedimento prévio, iniciam-se as medições de condutividade mergulhando o eléctrodo dentro das soluções aquosas de SE e ter cuidado de deixar o valor da condutividade estabilizar durante 5 -10 min. Repetiu-se três vezes o procedimento para cada amostra de forma a poder-se avaliar a conformidade dos resultados obtidos e calcular o desvio padrão.

Entre cada medição passa-se por água milli-Q a célula do condutivímetro, de modo a limpar os resíduos nela contidos. O condutivímetro utilizado neste trabalho encontra-se ilustrado na Figura 14.



Figura 14 - O condutivímetro Consort, modelo C3010, utilizado neste trabalho.

2.2.4 Determinação da densidade e da viscosidade

Para determinar a densidade e a viscosidade foi utilizado um densímetro/viscosímetro da marca *Anton Paar*, modelo *SVM 3000*, com uma precisão de $\pm 0.0005 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ na densidade, 2 % na viscosidade e $\pm 0.5 \%$ na temperatura. Foram medidas densidades e viscosidades numa gama de temperaturas entre os 293,15 K e os 353,15 K, com intervalos de 5 K. Deve-se verificar que não existem bolhas de ar na amostra injectada neste aparelho pois estas podem comprometer os resultados. Começa-se a leitura tendo o cuidado de activar o interface com o programa Excel para a aquisição dos valores medidos. Devem ser realizadas duas réplicas por amostra para se poder calcular uma média e um desvio padrão dos dados.



Figura 15 - O viscosímetro/densímetro Anton Paar, SVM 3000, utilizado neste trabalho.

3. Resultados e Discussão

Tal como foi referido na introdução, este trabalho tem como objectivo o estudo de propriedades termofísicas, nomeadamente densidade, viscosidade e condutividade, de sistemas envolvendo SEs e diferentes teores de água. Optou-se por apresentar os resultados para cada sistema individualmente e no final será apresentada a comparação de todos os sistemas em estudo.

3.1 Cloreto de Colina: Ácido Glicólico ([Ch]Cl : Gly (1:1))

3.1.1 Caracterização por FTIR

A fim de se verificar que houve formação de pontes de hidrogénio entre o cloreto de colina e o ácido glicólico traçou-se um espectro de FTIR dos reagentes e do SE, que se apresenta na Figura 16.

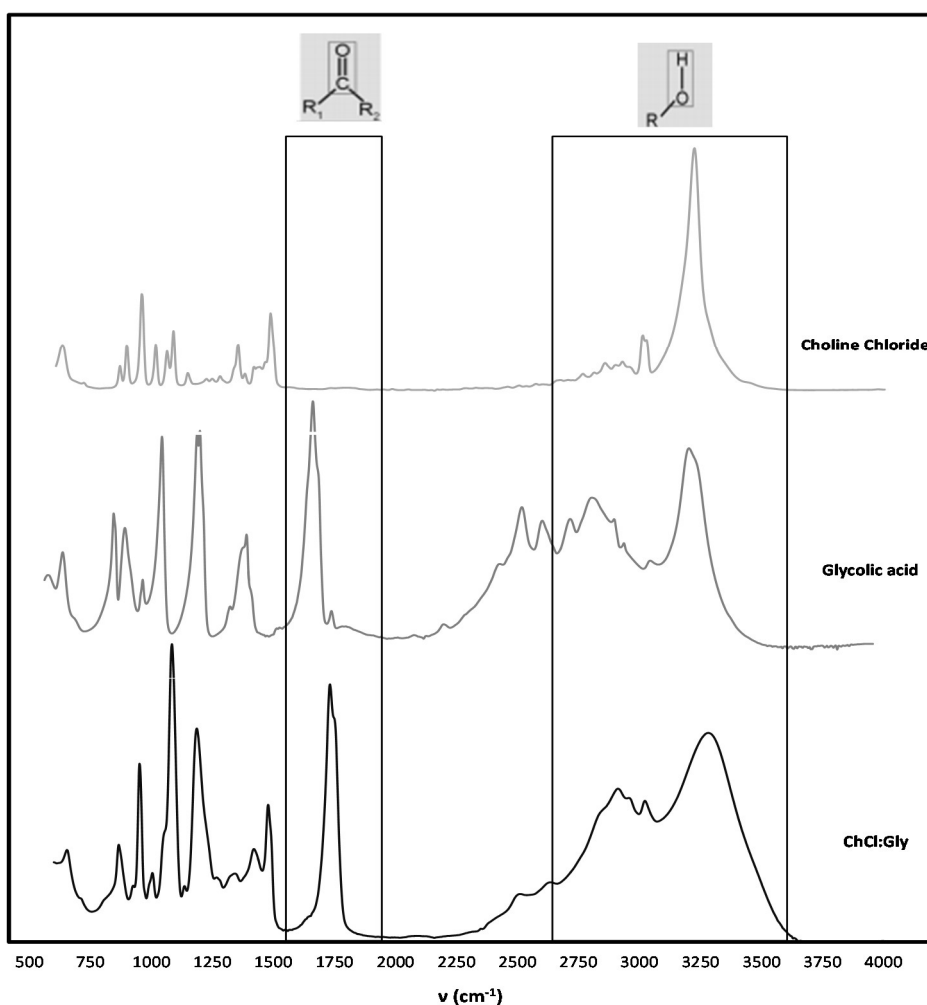


Figura 16 - Espectro de FTIR dos reagentes (cloreto de colina e ácido glicólico) e do solvente eutéctico [Ch]Cl : Gly (1:1).

Analisando individualmente os espectros de FTIR dos reagentes, pode-se verificar que no espectro do cloreto de colina este não apresenta nenhuma banda a cerca de 1750 cm^{-1} , ao contrário do ácido glicólico que apresenta uma banda bem definida nesta zona, que corresponde às ligações do grupo carboxílico do ácido ($\text{C}=\text{O}$). Quando se analisa o espectro do solvente eutético, verifica-se que a banda na zona dos 1750 cm^{-1} se desloca para comprimentos de onda maiores. Isto significa que esta banda que corresponde ao grupo carboxílico do ácido, sofre interações, ou melhor, existe a formação de pontes de hidrogénio o que a faz deslocar para os 1780 cm^{-1} .

Pode ainda ser observado nestes espectros, na zona entre 2750 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} que corresponde às ligações do grupo O-H, que o cloreto de colina apresenta uma banda estreita e bem definida, o ácido glicólico apresenta esta banda mais larga e menos definida e o SE apresenta uma banda mais larga, abrangendo uma maior zona de comprimentos de onda. Perante estas evidências, pode-se concluir que ocorreu a formação de pontes de hidrogénio entre o cloreto de colina e ácido glicólico, dando origem a um novo composto. A formação deste novo composto pode também ser confirmada pelo seu estado físico diferente (líquido) dos seus compostos de partida (sólidos).

3.1.2 Condutividade

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados da variação da condutividade do solvente eutético $[\text{Ch}]\text{Cl} : \text{Gly}$ (1:1) com o teor de água à temperatura de 298 K e pressão atmosférica. Foram realizadas três réplicas do ensaio de condutividade (na tabela é apresentado o valor médio das 3 réplicas) de forma a poder-se calcular o respectivo valor de desvio padrão.

Tabela 6 - Condutividade das soluções de $[\text{Ch}]\text{Cl} : \text{Gly}$ (1:1) em função do teor de água em fracção mássica wt %, e fracção molar x de água à temperatura de 298 K e pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão.

wt % H_2O	x H_2O	Condutividade (mS.cm^{-1}) $\pm \sigma$
3,28	16,41	$2,9 \pm 0,1$
10,29	39,91	8 ± 1
15,92	52,30	16 ± 1
21,09	60,75	$22,3 \pm 0,3$
25,37	66,30	28 ± 2
30,49	71,86	37 ± 1
35,18	75,95	42 ± 2
40,11	79,59	$51,0 \pm 0,3$
60,07	89,75	60 ± 1
74,87	94,55	53 ± 1
89,12	97,93	$42,4 \pm 0,2$

Na Figura 17 apresenta-se uma representação gráfica da condutividade das soluções aquosas do [Ch]Cl : Gly (1:1) com a concentração de água. De forma a obter uma expressão para o comportamento da condutividade com a concentração de água usou-se um polinómio de grau quatro no caso da curva de fracção mássica, no caso da curva de fracção molar não foi possível obter um polinómio coerente com o comportamento da curva para baixas concentrações. Os coeficientes do polinómio e o valor de R^2 estão também reportados na Figura 17.

As medidas de condutividade dos solventes eutéticos puros não foram efectuadas dada a sua elevada viscosidade. Assim, optou-se por iniciar as medições da condutividade com um teor de água tão baixo quanto possível, 3.28 wt % no presente caso.

A condutividade da água pura ^[13] a 298,15 K é de $5,49451 \times 10^{-5} \text{ mS.cm}^{-1}$ e este valor foi também representado na Figura 17. Como este valor é muito próximo de 0 mS.cm^{-1} pode-se considerar o eixo horizontal como a referência para a condutividade da água milli-Q.

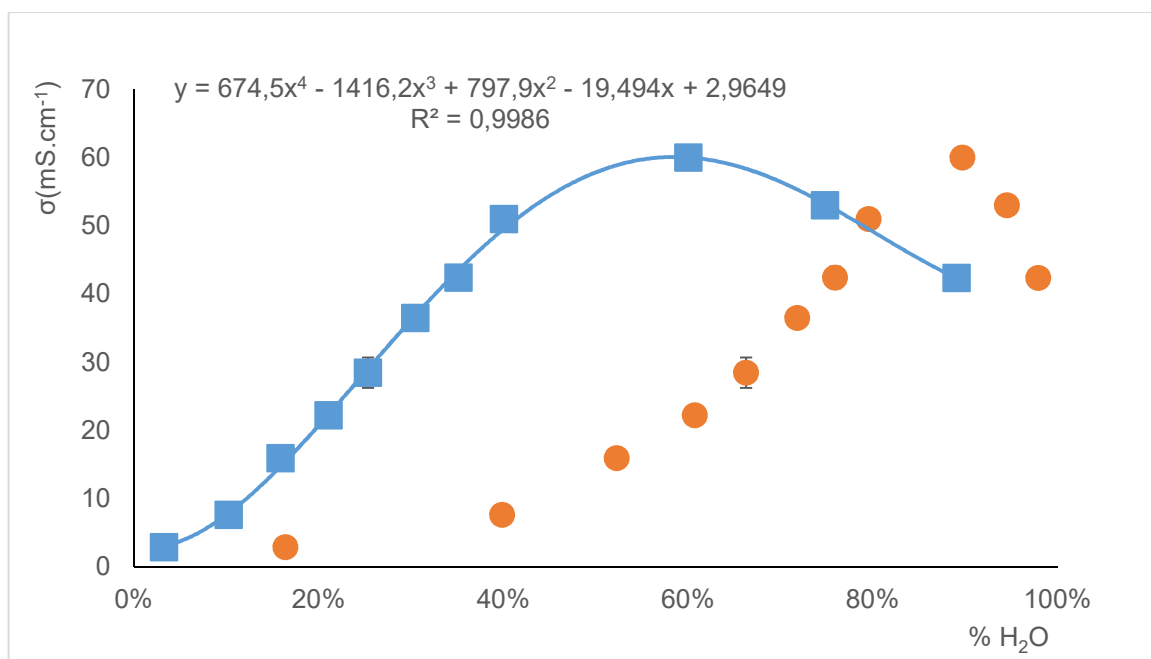


Figura 17 - Condutividade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Gly (1:1) em função do teor de água na solução, em percentagem mássica (■) e molar (●) à temperatura de 298 K e pressão atmosférica.

Na Figura 17 verifica-se que a condutividade aumenta com o aumento da quantidade de água na solução, atingindo um máximo de condutividade, após o qual esta começa a diminuir. Utilizando o polinómio que descreve o comportamento da condutividade das soluções de solventes eutéticos em água com a concentração mássica, verifica-se que o máximo para este sistema ocorre numa percentagem mássica de água de 58,54%, ou uma percentagem molar de água de 88,99%, tendo-se obtido um valor de condutividade máximo de $60,09 \text{ mS.cm}^{-1}$.

O aumento da condutividade para concentrações baixas de SE pode ser interpretado como um efeito ao nível da rede do SE, onde a água como doador de pontes de hidrogénio tem um papel fundamental. A introdução de água no sistema de SEs puro ocasiona um aumento de espécies

condutoras em solução até a concentração de 88,99% em moles, valor a partir do qual domina o efeito de diluição e a condutividade começa a diminuir.

3.1.3 Densidade

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados da densidade e viscosidade para soluções aquosas de [Ch]Cl : Gly (1:1) com vários teores de água em função da temperatura. Foram realizadas três réplicas dos ensaios e o valor apresentado é o valor médio obtido bem como o respectivo desvio padrão.

Tabela 7 - Densidade (g.cm^{-3}) do solvente eutéctico contendo cloreto de colina e ácido glicólico em função da temperatura (K) à pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão, os resultados estão apresentados na forma $\rho \pm \sigma$.

	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O
T (K)	4,37	20,73	10,17	39,88	25,23	66,41	50,03	85,44
293,15	1,1942 \pm 0,0001		1,1802*		1,1502*		1,0988 \pm 0,0002	
298,15	1,1913 \pm 0,0002		1,1773*		1,1473*		1,0962 \pm 0,0002	
303,15	1,1883 \pm 0,0001		1,1744*		1,1444*		1,0936 \pm 0,0002	
308,15	1,1854 \pm 0,0001		1,1715*		1,1415*		1,0909 \pm 0,0002	
313,15	1,1826 \pm 0,0001		1,1686*		1,1387*		1,0882 \pm 0,0002	
318,15	1,1798 \pm 0,0001		1,1657*		1,1358*		1,0854 \pm 0,0001	
323,15	1,1770 \pm 0,0001		1,1628*		1,1328*		1,0827 \pm 0,0002	
328,15	1,1741 \pm 0,0001		1,1599*		1,1299*		1,0798 \pm 0,0001	
333,15	1,1713 \pm 0,0001		1,1571*		1,1270*		1,0768 \pm 0,0003	
338,15	1,1685 \pm 0,0001		1,1542*		1,1239*		1,0740 \pm 0,0002	
343,15	1,1657 \pm 0,0001		1,1513 \pm 0,0001		1,1210*		1,0709 \pm 0,0004	
348,15	1,1628*		1,1484*		1,1180*		1,0679 \pm 0,0005	
353,15	1,1600*		1,1456 \pm 0,0001		1,1161*		1,0652*	

*réplicas coincidentes

Na Figura 18 estão apresentados os resultados de densidade das diferentes soluções do SE [Ch]Cl : Gly (1:1) em função da temperatura.

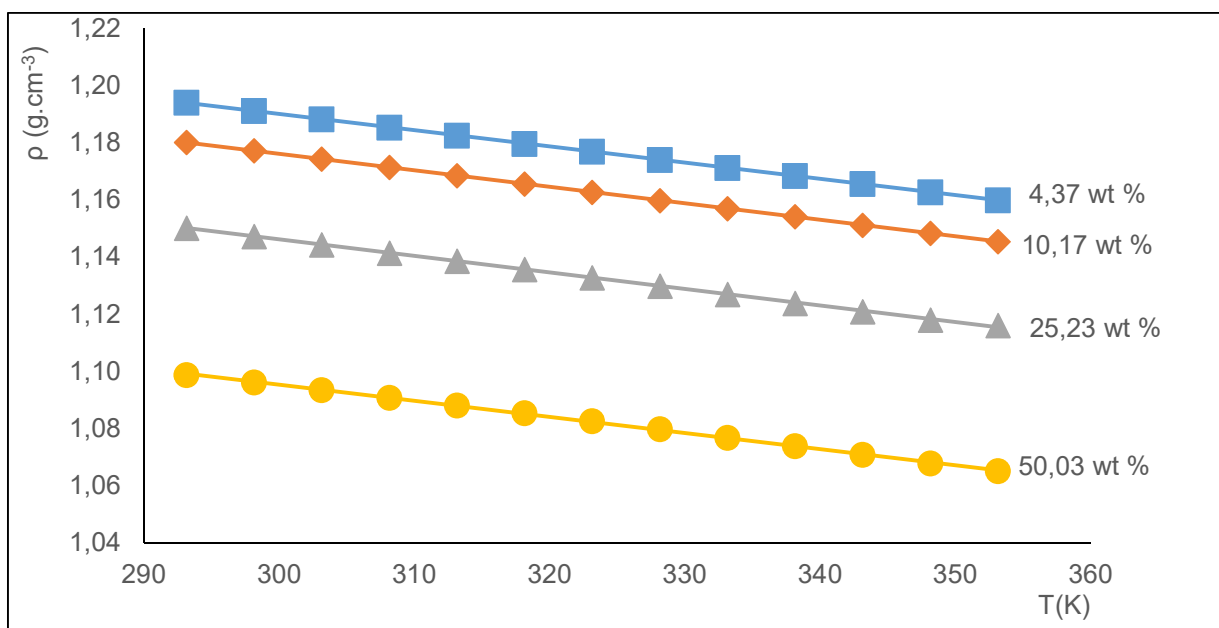


Figura 18 - Densidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Gly (1:1) em função da temperatura, com as seguintes percentagens em massa de água: 4,37% (■) 10,17% (◆) 25,23% (▲) 50,03% (●).

Pela análise da Figura 18, pode-se verificar que a concentração de água afecta a densidade do solvente eutéctico [Ch]Cl : Gly (1:1) podendo-se concluir que quanto mais concentrada a solução é (menor teor de água), maior densidade ela apresenta.

O comportamento da densidade em função da temperatura apresenta normalmente uma forma linear, de acordo com a seguinte equação:

$$\rho = a + bT \quad (1)$$

onde ρ é a densidade em g.cm^{-3} , e a e b são os parâmetros de ajuste.

Na Tabela 8, estão apresentados os resultados das rectas resultantes da regressão linear da densidade em função da temperatura, para cada uma das soluções aquosas do solvente eutéctico em estudo. A percentagem de água indicada é apenas a mássica que pode ser confrontada com a Tabela 7, onde se encontra presente também em percentagem molar.

Tabela 8 – Valores dos parâmetros a e b da equação (1) para o solvente eutéctico cloreto de colina e ácido glicólico (1:1) com diversos teores de água.

wt % H ₂ O	a (g.cm ⁻³)	b	R ²
4,37	1,3606	-5,6846E-04	0,99995
10,17	1,3495	-5,7769E-04	0,99999
25,23	1,3198	-5,7890E-04	0,99955
50,03	1,2642	-5,6308E-04	0,99942

Pela análise dos coeficientes de correlação reportados na Tabela 8, é possível observar que para as quatro concentrações de água se obtém um bom ajuste dos valores experimentais.

3.1.4 Viscosidade

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados de viscosidade para soluções com diferentes teores de água do solvente eutético [Ch]Cl : Gly (1:1) em função da temperatura e à pressão atmosférica. Foram realizadas três réplicas dos ensaios e está apresentado o valor médio obtido bem como o respectivo desvio padrão. Estes valores encontram-se representados na Figura 19.

Tabela 9 - Viscosidade (mPa.s) de soluções aquosas de [Ch]Cl : Gly (1:1) em função da temperatura (K) à pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão, os resultados estão apresentados na forma $\eta \pm \sigma$.

	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O
T (K)	4,37	20,73	10,17	39,88	25,23	66,41	50,03	85,44
293,15	376 \pm 2		84 \pm 1		14,3 \pm 0,6		3,24 \pm 0,07	
298,15	272,7 \pm 0,9		65,5 \pm 0,8		12,0 \pm 0,5		2,84 \pm 0,07	
303,15	201,9 \pm 0,6		51,7 \pm 0,5		10,1 \pm 0,4		2,52 \pm 0,07	
308,15	152,5 \pm 0,4		41,4 \pm 0,3		8,7 \pm 0,3		2,24 \pm 0,06	
313,15	117,4 \pm 0,3		33,7 \pm 0,1		7,5 \pm 0,3		2,01 \pm 0,05	
318,15	91,9 \pm 0,3		27,76 \pm 0,02		6,6 \pm 0,2		1,82 \pm 0,05	
323,15	73,1 \pm 0,2		23,2 \pm 0,1		5,8 \pm 0,2		1,65 \pm 0,04	
328,15	59,0 \pm 0,2		19,6 \pm 0,2		5,1 \pm 0,1		1,51 \pm 0,04	
333,15	48,2 \pm 0,1		16,7 \pm 0,2		4,5 \pm 0,1		1,405 \pm 0,009	
338,15	40,0 \pm 0,1		14,4 \pm 0,3		4,2710*		1,33 \pm 0,02	
343,15	33,4 \pm 0,1		12,9 \pm 0,1		3,9923*		1,23 \pm 0,02	
348,15	28,29 \pm 0,09		11,3 \pm 0,1		3,4891*		1,12 \pm 0,04	
353,15	24,2 \pm 0,1		9,68 \pm 0,09		3,1649*		1,0737*	

*réplicas coincidentes

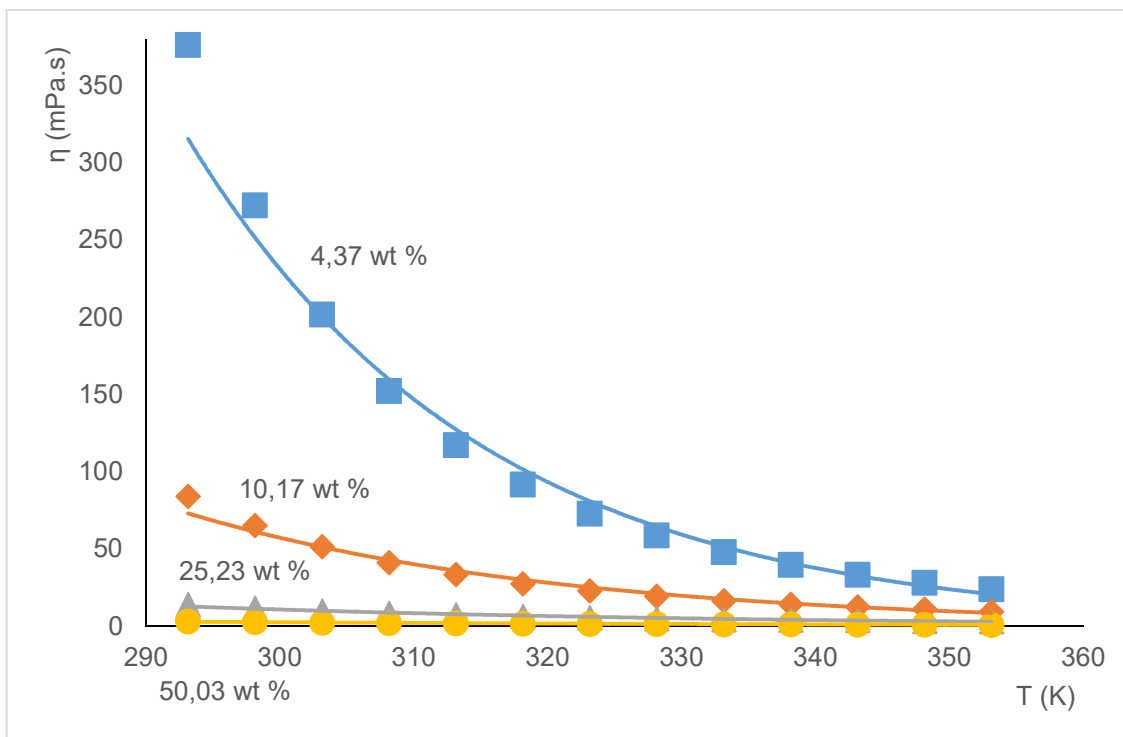


Figura 19 - Viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Gly (1:1) em função da temperatura, com as seguintes percentagens em massa de água: 4,37% (■) 10,17% (◆) 25,23% (▲) 50,03% (●).

Podemos verificar que a temperatura apresenta um efeito maior na viscosidade do que na densidade. Ainda, viscosidade das soluções mais concentradas varia mais de uma ordem de grandeza no intervalo de temperatura em estudo, o que não acontece para as soluções mais diluídas.

A dependência da viscosidade das quatro soluções aquosas de [Ch]Cl : Gly (1:1) com o teor de água para a temperatura mais baixa e para a temperatura mais alta medidas neste trabalho, encontra-se representada na Figura 20.

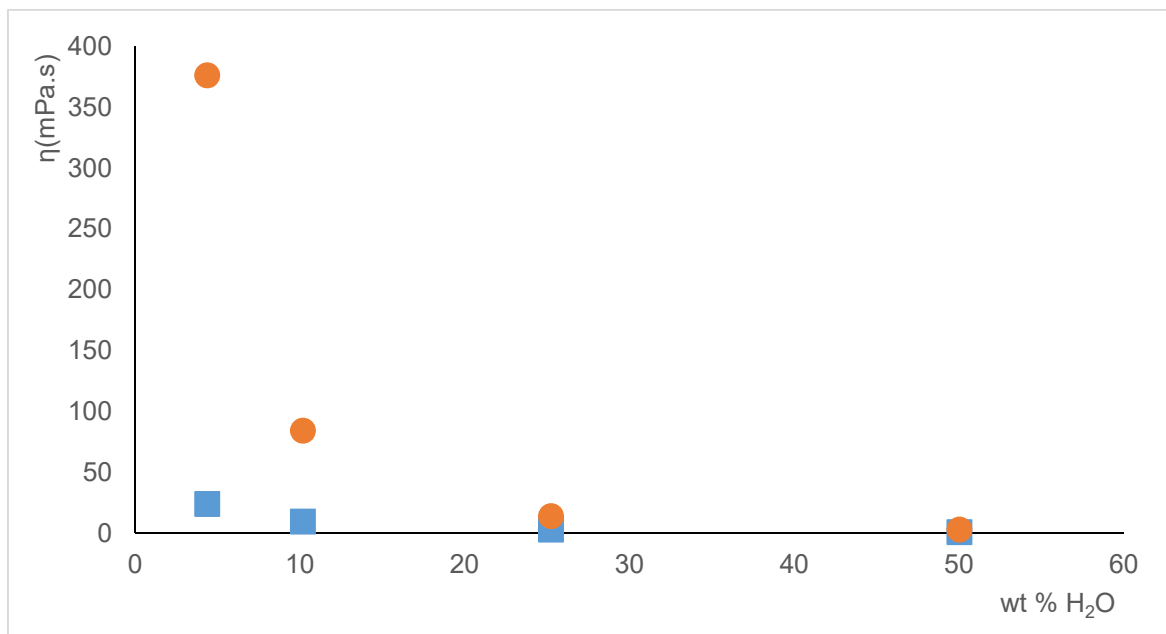


Figura 20 - Viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Gly (1:1) em função do teor de água para duas temperaturas 293.15 K (●) e 353.15 K (■).

Tal como era esperado, pode-se verificar que o teor de água afecta drasticamente os valores de viscosidade, porque como se observa na Figura 20, para soluções de menor concentração de água verifica-se que existe uma diferença muito significativa na viscosidade para a temperatura mais alta e a temperatura mais baixa. Esta diferença entre as viscosidades às duas temperaturas diminui à medida que se aumenta o teor de água.

A dependência da viscosidade das soluções aquosas de [Ch]Cl : Gly (1:1) com a temperatura é dada pela seguinte equação de Arrhenius:

$$\eta = \eta_{\infty} e^{\left(-\frac{E_a}{R_j T}\right)} \quad (2)$$

onde η é a viscosidade em **mPa.s**, η_{∞} é a constante pré-exponencial em **mPa.s**, E_a é a energia de activação em **J.mol⁻¹**, R_j a constante dos gases perfeitos e T a temperatura em **K**.

Uma vez que esta curva é de uma função do tipo exponencial, para determinar os parâmetros associados à viscosidade procedeu-se a uma linearização, optando-se por representar o logaritmo neperiano da viscosidade em função do inverso da temperatura, tal como pode ser observado na Figura 21. Os parâmetros da equação 2 para este SE encontram-se tabelados na Tabela 10.

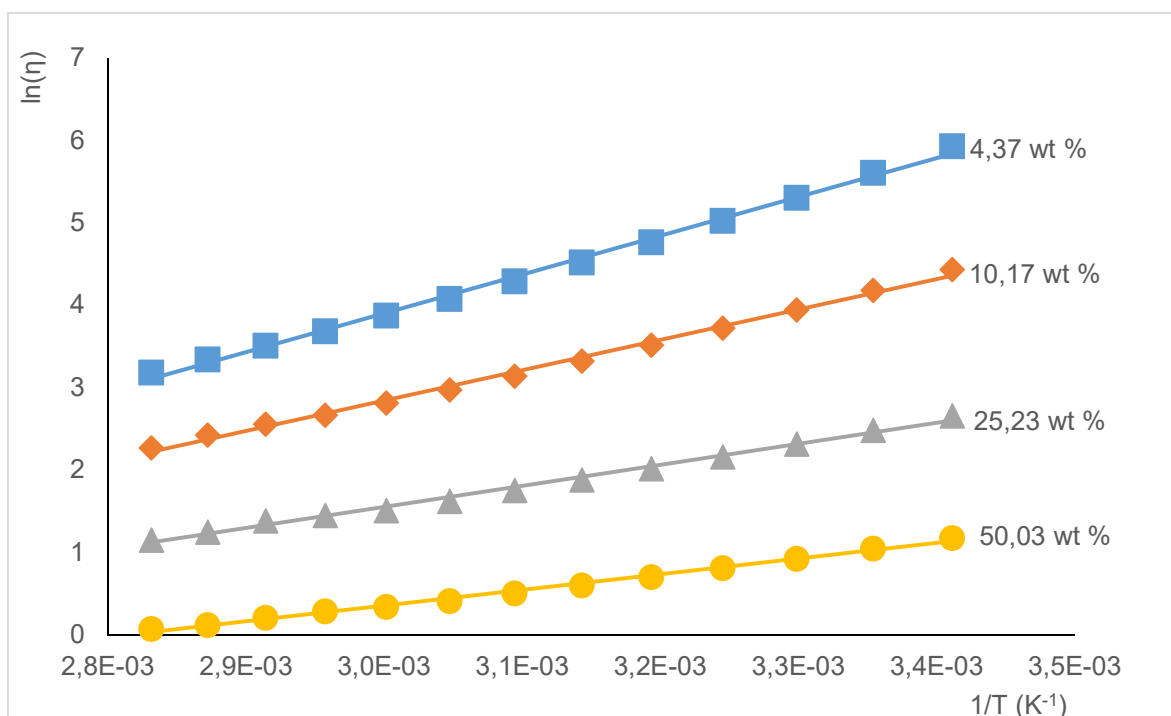


Figura 21 - Linearização do comportamento da viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Gly (1:1) em função da temperatura, com as seguintes percentagens em massa de água: 4,37% (■) 10,17% (◆) 25,23% (▲) 50,03% (●).

Tabela 10 – Coeficientes da equação (2) para o SE cloreto de colina e ácido glicólico (1:1) com diversos teores de água.

wt % H ₂ O	Ln (η_{∞})	η_{∞} (mPa.s)	E_a/R_j	E_a (J.mol ⁻¹)	R ²
4,37	-10,253	0,00003523	4717,67	39224,9	0,99675
10,17	-8,228	0,00026693	3690,05	30680,7	0,99599
25,23	-6,127	0,00218227	2559,16	21278,0	0,99385
50,03	-5,346	0,00476614	1899,67	15794,7	0,99516

Pode-se concluir que o comportamento da viscosidade com a temperatura está de acordo com a equação 2, pois o coeficiente de correlação apresenta valores próximos da unidade. Da Tabela 10 é também possível verificar que os valores de E_a diminuem com o aumento da percentagem de água. A energia de activação é um parâmetro que nos indica a facilidade que as moléculas têm para se moverem umas em relação às outras. Isto significa, que quanto maior for o valor de E_a , maior será a dificuldade das moléculas ou agregados se moverem e passarem umas pelas outras entre elas, em consequência do tamanho das moléculas ou agregados e/ou da presença de interacções muito fortes no fluido ^[14]. Assim, pela análise da Tabela 10 podemos concluir que quanto maior o teor de água em solução, menor são as interacções intermoleculares no solvente eutético, pois menor é o valor de E_a .

3.2 Cloreto de Colina: Ácido Glutárico ([Ch]Cl : Glu (1:1))

3.2.1 Caracterização por FTIR

A fim de se verificar que houve a formação de pontes de hidrogénio entre o cloreto de colina e o ácido glutárico traçou-se um espectro de FTIR dos reagentes e do SE, que se apresenta na Figura 22.

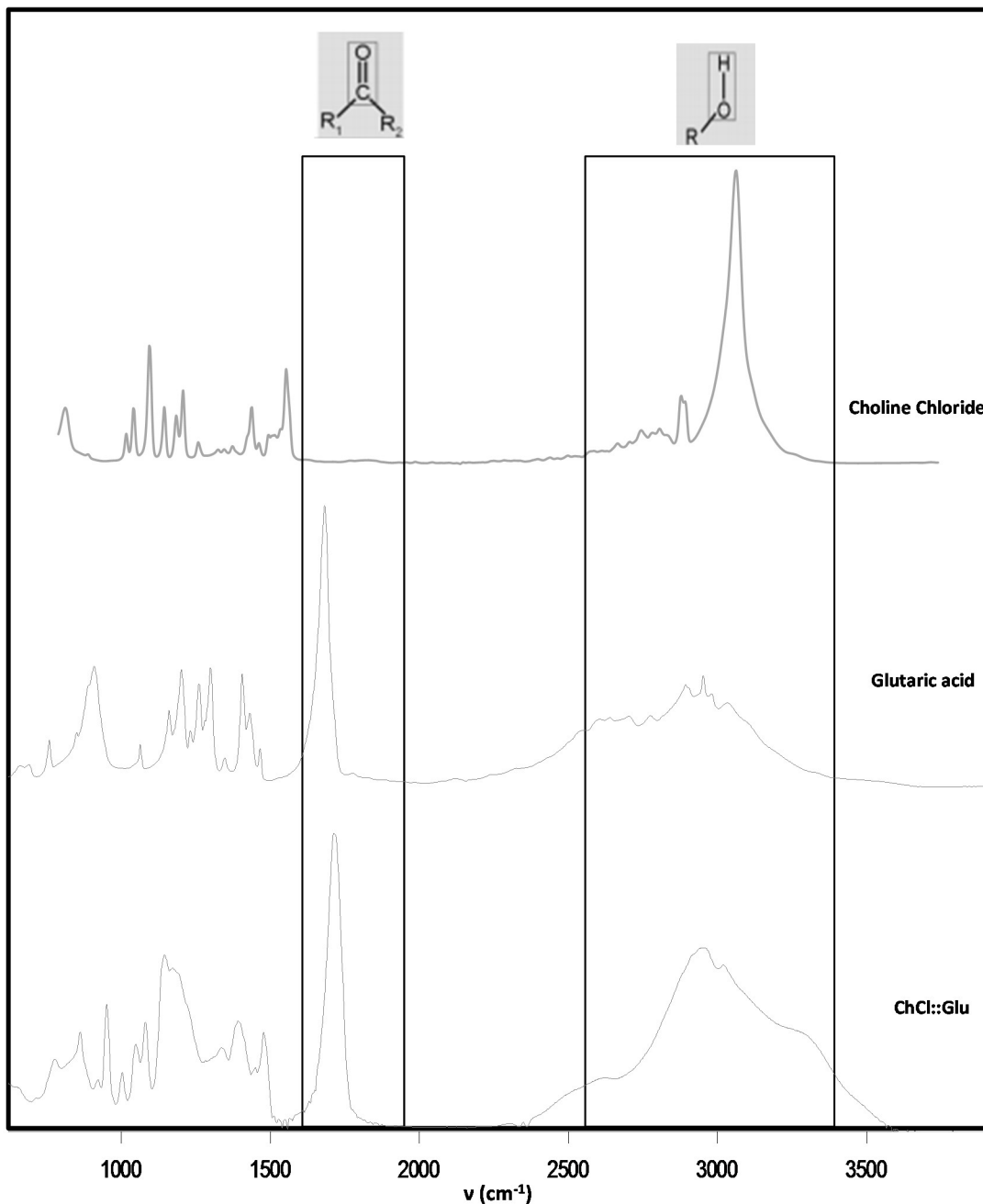


Figura 22 - Espectro de FTIR dos componentes puros do solvente eutético (cloreto de colina e ácido glutárico) e do solvente eutético [Ch]Cl : Glu (1:1).

Tal como no caso anterior, podemos verificar também para o SE de [Ch]Cl : Glu (1:1) deslocamento da banda que corresponde as vibrações da ligação do grupo carboxílico do ácido glutárico ($\text{C}=\text{O}$), que passa de a cerca de 1750 cm^{-1} no composto puro para 1780 cm^{-1} no SE. Esta

banda não existe no cloreto de colina. Quando se analisa o espectro do solvente eutético, verifica-se que a banda na zona dos 1750 cm^{-1} se desloca para comprimentos de onda maiores. Isto significa que esta banda que corresponde ao grupo carboxílico do ácido, sofre interações, ou melhor, existe a formação de pontes de hidrogénio o que a faz deslocar para os 1780 cm^{-1} .

Pode ainda ser observado nestes espectros, na zona entre 2750 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} que corresponde às ligações do grupo O-H, que o cloreto de colina apresenta uma banda estreita e bem definida, o ácido glicólico apresenta esta banda mais larga e menos definida e o SE apresenta uma banda mais larga, abrangendo uma maior zona de comprimentos de onda. Perante estas evidências, pode-se concluir que ocorreu a formação de pontes de hidrogénio entre o cloreto de colina e ácido glicólico, dando origem a um novo composto. A formação deste novo composto pode também ser confirmado pelo seu estado físico diferente (líquido) dos seus compostos de partida (sólidos).

3.2.2 Condutividade

Na Tabela 11 estão apresentados os resultados da variação da condutividade do solvente eutético [Ch]Cl : Glu (1:1) em função do teor de água à temperatura de 298 K e pressão atmosférica. Foram realizadas três réplicas do ensaio de condutividade (na tabela é apresentado o valor médio das 3 réplicas) de forma a poder calcular o respectivo valor de desvio padrão.

Tabela 11- Condutividade das soluções de [Ch]Cl : Glu (1:1) em função do teor de água em fracção mássica wt %, e fracção molar x de água à temperatura de 298 K e pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão.

wt % H ₂ O	x H ₂ O	Condutividade (mS.cm ⁻¹) $\pm \sigma$
3,69	21,64	1,4 \pm 0,4
11,93	47,07	5,1 \pm 0,4
15,75	57,40	6,9 \pm 0,1
20,18	64,57	10,6 \pm 0,5
27,16	72,74	17,7 \pm 0,5
31,54	76,72	21,5 \pm 0,4
35,15	79,50	27,2 \pm 0,4
39,74	82,51	32,2 \pm 0,2
60,51	91,64	44,4 \pm 0,1
74,52	95,44	41,4 \pm 0,2
84,84	97,56	32,9 \pm 0,1

Na Figura 23 apresenta-se uma representação gráfica da condutividade das soluções aquosas do [Ch]Cl : Glu (1:1) com a concentração de água. De forma a obter uma expressão para o comportamento da condutividade com a concentração de água usou-se um polinómio de grau quatro no caso da curva de fracção mássica, no caso da curva de fracção molar não foi possível

obter um polinómio coerente com o comportamento da curva para baixas concentrações. Os coeficientes do polinómio e o valor de R^2 encontram-se também reportados na Figura 23.

Tal como no caso anterior, as medidas de condutividade dos solventes eutéticos puros não foram efectuadas dada a sua elevada viscosidade. Assim, optou-se por iniciar as medições da condutividade com um teor de água tão baixo quanto possível, 3,69 wt % no presente caso.

A condutividade da água pura ^[13] a 298,15 K é de $5,49451 \times 10^{-5} \text{ mS.cm}^{-1}$ e este valor foi também representado na Figura 17. Como este valor é muito próximo de 0 mS.cm^{-1} pode-se considerar o eixo horizontal como a referência para a condutividade da água milli-Q.

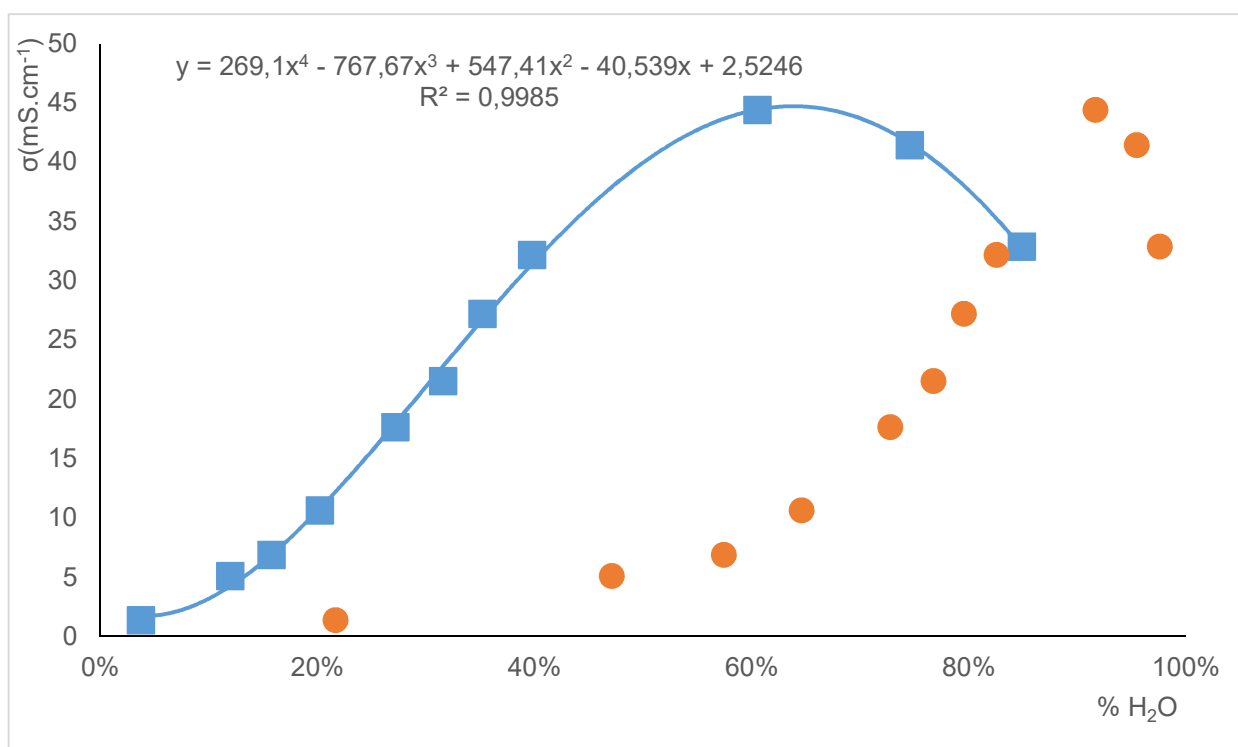


Figura 23 - Condutividade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Glu (1:1) em função do teor de água na solução, em percentagem mássica (■) e molar (●) à temperatura de 298 K e pressão atmosférica.

Na Figura 23, verifica-se que a condutividade aumenta com o aumento da quantidade de água na solução, atingindo um máximo de condutividade, após o qual começa a diminuir. Utilizando o polinómio que descreve o comportamento da condutividade das soluções de solventes eutéticos em água com a concentração mássica, verifica-se que o máximo para este sistema ocorre numa percentagem mássica de água de 63,36%, ou numa percentagem molar de água de 92,54%, tendo-se obtido um valor de condutividade máximo de $44,19 \text{ mS.cm}^{-1}$.

Tal como no caso anterior, o aumento da condutividade para concentrações baixas de SE pode ser interpretado como um efeito ao nível da rede do SE, onde a água como doador de pontes de hidrogénio tem um papel fundamental. A introdução de água no sistema de SEs puro ocasiona um aumento de espécies condutoras em solução até à concentração de 92,54% em moles, valor a partir do qual se domina o efeito de diluição e a condutividade começa a diminuir.

3.2.3 Densidade

Na Tabela 12 estão apresentados os resultados da densidade e viscosidade para soluções aquosas de [Ch]Cl : Glu (1:1) com vários teores de água em função da temperatura. Foram realizadas duas réplicas dos ensaios e o valor apresentado é o valor médio obtido bem como o respectivo desvio padrão.

Tabela 12 - Densidade (g.cm^{-3}) do solvente eutético contendo cloreto de colina e ácido glutárico em função da temperatura (K) à pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão, os resultados estão apresentados na forma $\rho \pm \sigma$.

	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O
T (K)	4,16	38,38	9,76	60,90	25,03	82,67	50,19	93,15
293,15	1,1829 \pm 0,0001		1,1728 \pm 0,0002		1,1388 \pm 0,0001		1,0952 \pm 0,0001	
298,15	1,1796*		1,1697 \pm 0,0002		1,1357 \pm 0,0001		1,0924 \pm 0,0001	
303,15	1,1764*		1,1666 \pm 0,0001		1,1326 \pm 0,0001		1,0896 \pm 0,0001	
308,15	1,1733*		1,1636 \pm 0,0001		1,1296 \pm 0,0001		1,0868 \pm 0,0001	
313,15	1,1703 \pm 0,0001		1,1606 \pm 0,0001		1,1265 \pm 0,0001		1,0839 \pm 0,0001	
318,15	1,1672*		1,1576 \pm 0,0001		1,1234 \pm 0,0001		1,0810 \pm 0,0001	
323,15	1,1642 \pm 0,0001		1,1546*		1,1203 \pm 0,0001		1,0780 \pm 0,0001	
328,15	1,1613*		1,1516 \pm 0,0001		1,1172 \pm 0,0001		1,0750 \pm 0,0001	
333,15	1,1583 \pm 0,0001		1,1487 \pm 0,0001		1,1140*		1,0719 \pm 0,0001	
338,15	1,1554*		1,1457 \pm 0,0001		1,1108*		1,0688 \pm 0,0001	
343,15	1,1525*		1,1427 \pm 0,0001		1,1077 \pm 0,0001		1,0658 \pm 0,0001	
348,15	1,1495*		1,1397 \pm 0,0001		1,1045 \pm 0,0001		1,0624 \pm 0,0001	
353,15	1,1466*		1,1367*		1,1013*		1,0591*	

*réplicas coincidentes

Na Figura 24 estão apresentados os resultados de densidade para as diferentes soluções do SE [Ch]Cl : Glu (1:1) em função da temperatura.

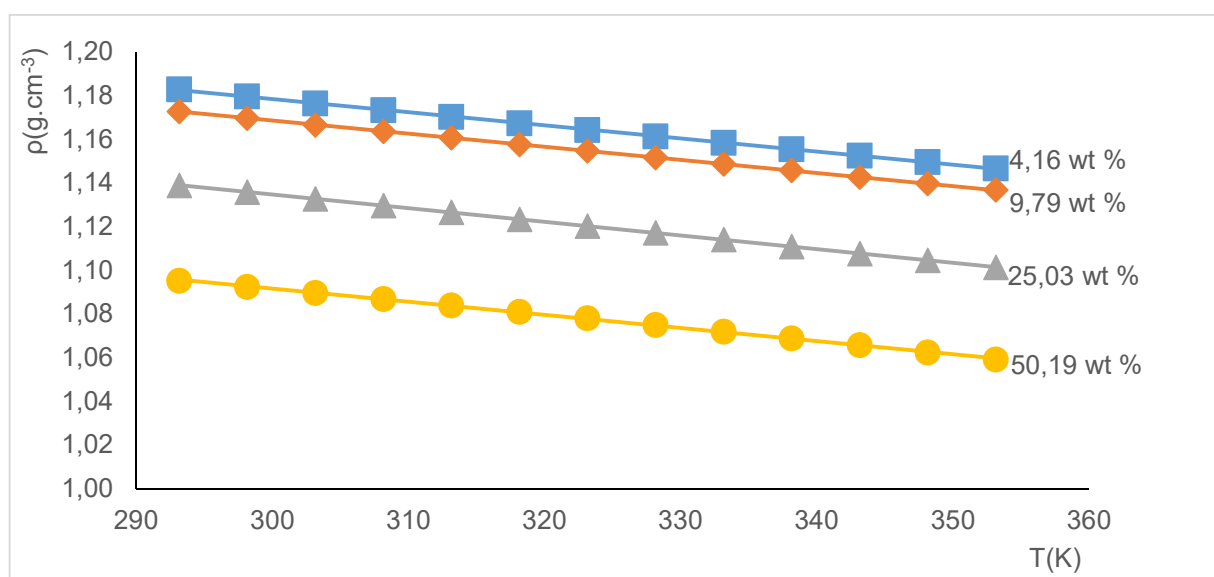


Figura 24 - Densidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Glu (1:1) em função da temperatura, com as seguintes percentagens em massa de água: 4,16% (■) 9,79% (◆) 25,03% (▲) 50,19% (●).

Pela análise da Figura 24, pode-se verificar que a concentração de água afecta a densidade do solvente eutético [Ch]Cl : Glu (1:1) podendo-se concluir que quanto mais concentrada a solução é (menor teor de água), maior densidade ela apresenta.

O comportamento da densidade em função da temperatura apresenta normalmente uma forma linear, de acordo com a equação 1.

Na Tabela 13, estão apresentados os resultados das rectas resultantes da regressão linear da densidade em função da temperatura para cada uma das soluções aquosas do solvente eutético em estudo. A percentagem de água indicada é apenas a mássica que pode ser confrontada com a Tabela 12, onde está presente também a percentagem molar.

Tabela 13 - Valores dos parâmetros a e b da equação (1) para o solvente eutético cloreto de colina e ácido glutárico (1:1) com diversos teores de água.

wt % H ₂ O	a (g.cm ⁻³)	b	R ²
4,16	1,35866	-6,0110E-04	0,99975
9,79	1,34847	-5,9984E-04	0,99998
25,03	1,34847	-6,2462E-04	0,99995
50,19	1,27169	-6,0049E-04	0,99937

Pela análise dos dados da Tabela 13, é possível observar que para as quatro concentrações de água se obtém um bom ajuste dos valores experimentais.

3.2.4 Viscosidade

Na Tabela 14 estão apresentados os resultados de viscosidade para soluções com diferentes teores de água do solvente eutético [Ch]Cl : Glu (1:1) em função da temperatura e à pressão atmosférica. Foram realizadas duas réplicas dos ensaios e encontra-se apresentado o valor médio obtido bem como o respectivo desvio padrão. Estes valores encontram-se representados na Figura 25.

Tabela 14 - Viscosidade (mPa.s) de soluções aquosas de [Ch]Cl : Glu (1:1) em função da temperatura (K) à pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão, os resultados estão apresentados na forma $\eta \pm \sigma$.

	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O
T (K)	4,16	38,38	9,76	60,90	25,03	82,67	50,19	93,15
293,15	684,1 ± 0,6		194,1 ± 0,5		14,8 ± 0,3		4,1 ± 0,1	
298,15	492,1 ± 0,7		146,8 ± 0,1		12,4 ± 0,3		3,5 ± 0,1	
303,15	361,3 ± 0,2		112,9 ± 0,4		10,5 ± 0,2		3,1 ± 0,1	
308,15	270,7 ± 0,1		88,4 ± 0,4		9,0 ± 0,2		2,76 ± 0,08	
313,15	206,6 ± 0,1		70,2 ± 0,3		7,7 ± 0,1		2,46 ± 0,07	
318,15	160,4 ± 0,1		56,6 ± 0,3		6,7 ± 0,1		2,20 ± 0,06	
323,15	126,46 ± 0,08		46,2 ± 0,2		5,9 ± 0,1		1,99 ± 0,05	
328,15	101,10 ± 0,04		38,2 ± 0,2		5,22 ± 0,09		1,80 ± 0,04	
333,15	81,859 ± 0,006		31,9 ± 0,1		4,64 ± 0,08		1,65 ± 0,03	
338,15	67,112 ± 0,008		26,9 ± 0,1		4,15 ± 0,06		1,51 ± 0,03	
343,15	55,612 ± 0,002		22,94 ± 0,09		3,74 ± 0,06		1,39 ± 0,02	
348,15	46,540 ± 0,002		19,72 ± 0,08		3,39 ± 0,05		1,28 ± 0,01	
353,15	39,34 ± 0,02		17,08 ± 0,06		3,08 ± 0,04		1,187 ± 0,005	

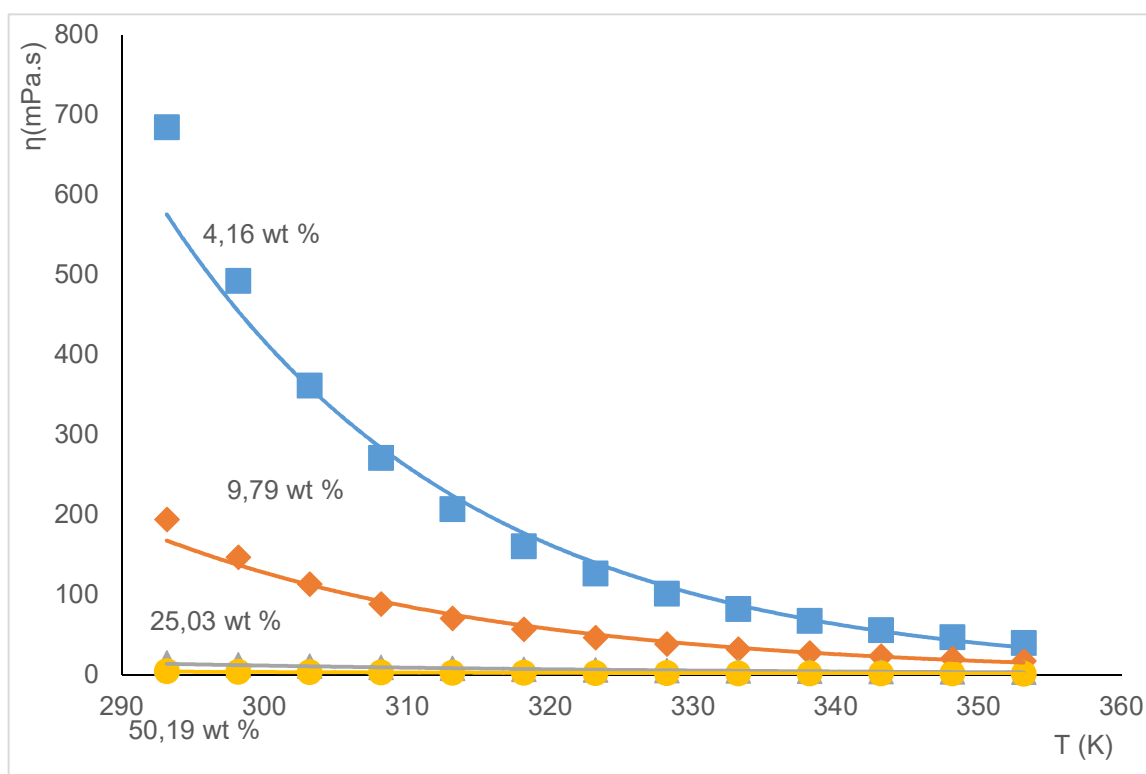


Figura 25 - Viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Glu (1:1) em função da temperatura, com as seguintes percentagens em massa de água: 4,16% (■) 9,79% (◆) 25,03% (▲) 50,19% (●).

Podemos verificar que a temperatura apresenta um efeito maior na viscosidade do que na densidade. Ainda, viscosidade das soluções mais concentradas varia mais de uma ordem de

grandeza no intervalo de temperatura em estudo, o que não acontece para as soluções mais diluídas.

A dependência da viscosidade das quatro soluções aquosas de [Ch]Cl : Glu (1:1) com o teor de água para a temperatura mais baixa e para a temperatura mais alta medidas neste trabalho, encontra-se representada na Figura 26.

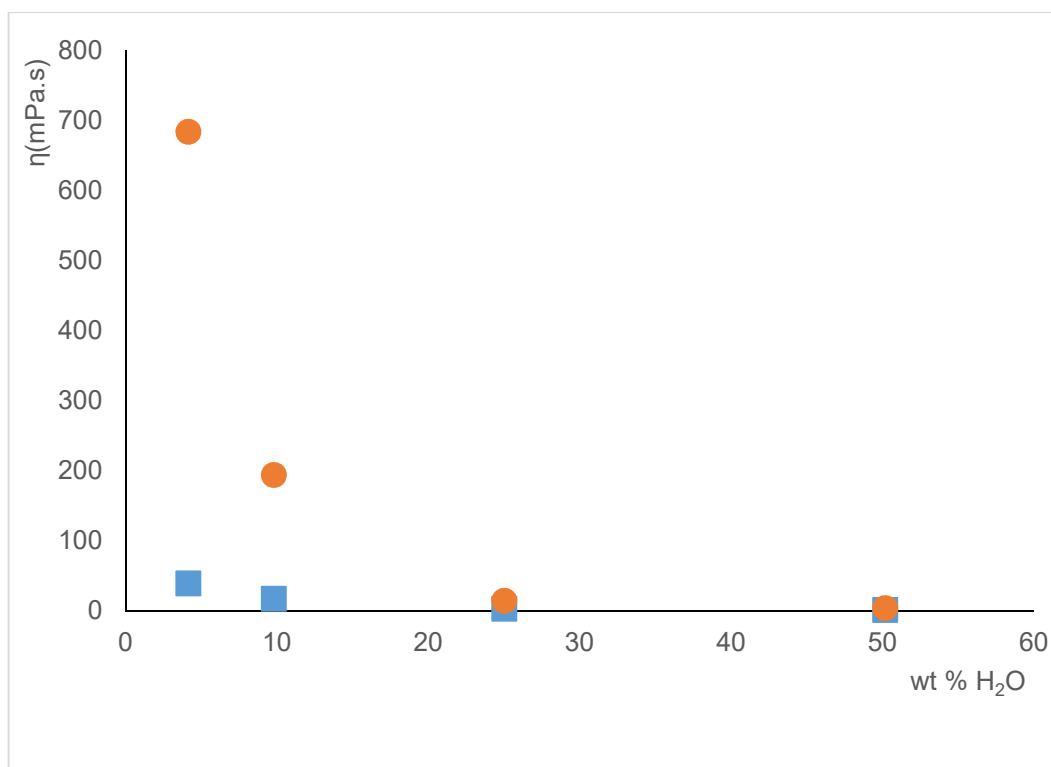


Figura 26 - Viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Glu (1:1) em função do teor de água para duas temperaturas 293.15 K (●) e 353.15K (■).

Tal como era esperado, pode-se verificar que o teor de água afecta drasticamente os valores de viscosidade, porque como se observa na Figura 20, para soluções de menor concentração de água verifica-se que existe uma diferença muito significativa na viscosidade para a temperatura alta e a temperatura mais baixa. Esta diferença entre as viscosidades às duas temperaturas diminui à medida que se aumenta o teor de água.

A dependência da viscosidade das soluções aquosas de [Ch]Cl : Glu (1:1) com a temperatura é dada pela equação 2.

Uma vez que esta curva é de uma função do tipo exponencial, para determinar os parâmetros associados à viscosidade procedeu-se a uma linearização, optando-se por representar o logaritmo neperiano da viscosidade em função do inverso da temperatura, tal como pode ser observado na Figura 27. Os parâmetros da equação 2 para este SE encontram-se tabelados na Tabela 15.

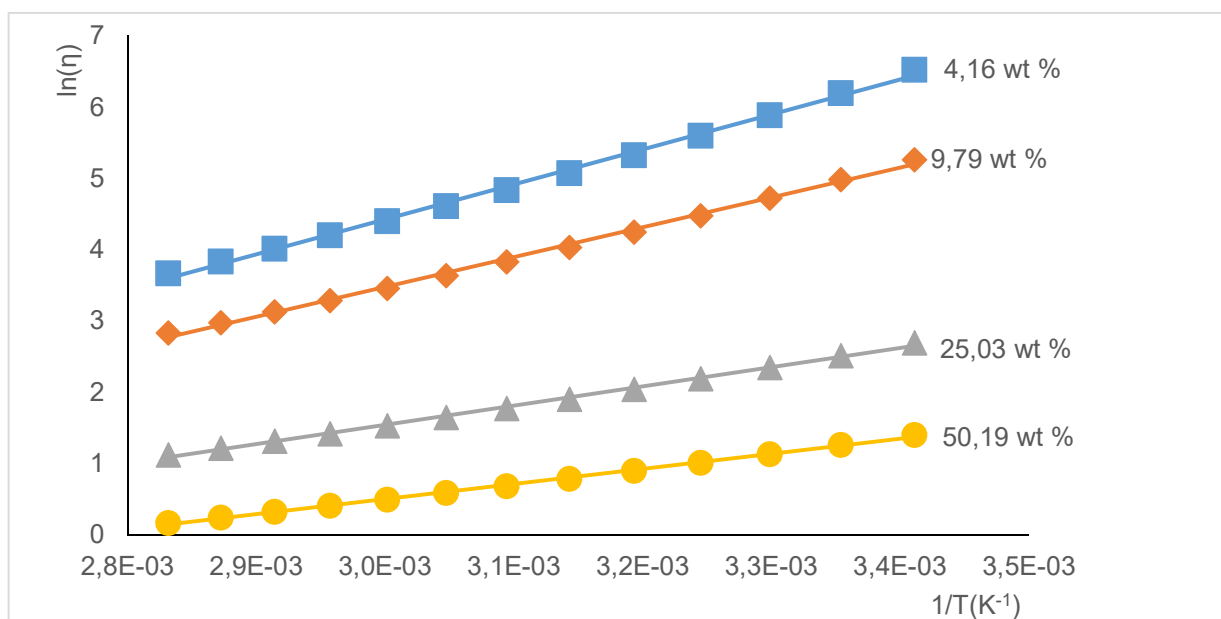


Figura 27 - Linearização do comportamento da viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Glu (1:1), com as seguintes percentagens em massa de água: 4,16% (■) 9,79% (◆) 25,03% (▲) 50,19% (●).

Tabela 15 – Coeficientes da equação (2) para o solvente eutético cloreto de colina e ácido glutárico (1:1) com diversos teores de água.

wt % H ₂ O	LN (η _∞)	η _∞ (mPa.s)	E _a /R _J	E _a (J.mol ⁻¹)	R ²
4,16	-10,296	0,00003374	4907,30	40801,5	0,99745
9,79	-9,054	0,00011689	4177,90	34737,0	0,99751
25,03	-6,560	0,00141465	2701,67	22462,9	0,99802
50,19	-5,847	0,00288635	2117,35	17604,6	0,99845

Pode-se concluir que o comportamento da viscosidade com a temperatura está de acordo relacionado com a equação 2, pois o coeficiente de correlação apresenta valores próximos da unidade. Da Tabela 15 é também possível verificar que os valores de E_a diminuem com o aumento da percentagem de água, indicando que quanto maior o teor de água em solução, menor são as interações intermoleculares no solvente eutético.

3.3 Cloreto de Colina: Ácido Levulínico ([Ch]Cl : Lev (1:2))

3.3.1 Caracterização por FTIR

A fim de se verificar que houve formação de pontes de hidrogénio entre o cloreto de colina e o ácido levulínico traçou-se um espectro de FTIR dos reagentes e do SE, que se apresenta na Figura 28.

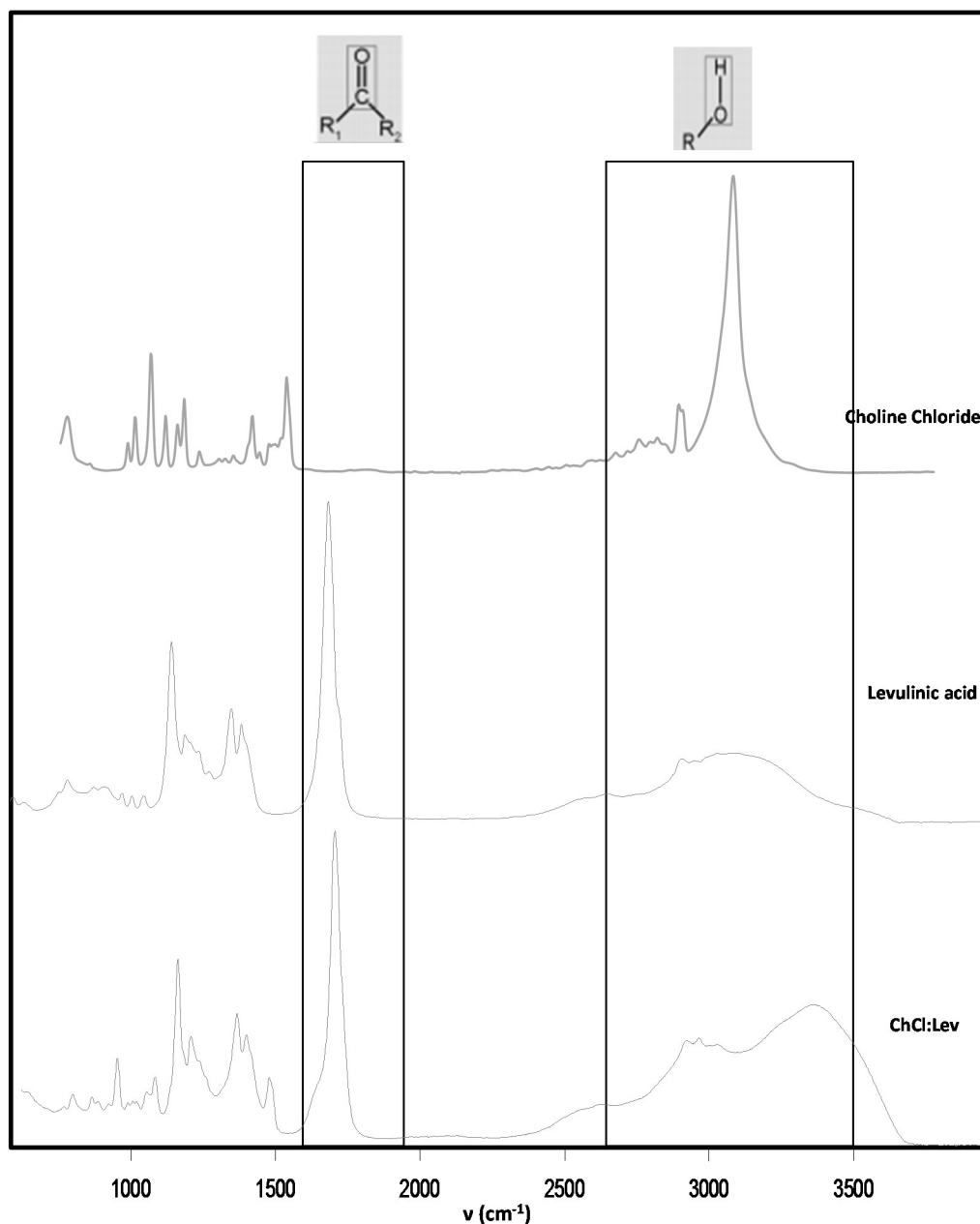


Figura 28 - Espectro de FTIR dos componentes puros do solvente eutético (cloreto de colina e ácido levulínico) e do solvente eutético [Ch]Cl : Lev (1:2).

Tal como no caso anterior, podemos verificar também para o SE de [Ch]Cl : Lev (1:2) deslocamento da banda que corresponde as vibrações da ligação do grupo carboxílico do ácido

levulínico (C=O), que passa de a cerca de 1750 cm^{-1} no composto puro para 1780 cm^{-1} .no SE. Esta banda não existe no cloreto de colina. Quando se analisa o espectro do solvente eutético, verifica-se que a banda na zona dos 1750 cm^{-1} se desloca para comprimentos de onda maiores. Isto significa que esta banda que corresponde ao grupo carboxílico do ácido, sofre interações, ou melhor, existe a formação de pontes de hidrogénio o que a faz deslocar para os 1780 cm^{-1} .

Pode ainda ser observado nestes espectros, na zona entre 2750 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} que corresponde às ligações do grupo O-H, que o cloreto de colina apresenta uma banda estreita e bem definida, o ácido glicólico apresenta esta banda mais larga e menos definida e o SE apresenta uma banda mais larga, abrangendo uma maior zona de comprimentos de onda. Perante estas evidências, pode-se concluir que ocorreu a formação de pontes de hidrogénio entre o cloreto de colina e ácido levulínico, dando origem a um novo composto.

3.3.2 Condutividade

Na Tabela 16 estão apresentados os resultados da variação da condutividade do solvente eutético [Ch]Cl : Lev (1:2) com o teor de água à temperatura de 298 K e pressão atmosférica.

De salientar que foram realizadas três réplicas do ensaio de condutividade (na tabela é apresentado o valor médio das 3 réplicas) de forma a poder calcular o respectivo valor de desvio padrão.

Tabela 16 - Condutividade das soluções de [Ch]Cl : Lev (1:2) em função do teor de água em fracção mássica wt %, e fracção molar x de água à temperatura de 298 K e pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão.

wt % H ₂ O	x H ₂ O	Condutividade (mS.cm ⁻¹) $\pm \sigma$
5,55	27,63	3,89 \pm 0,05
10,08	42,15	4,26 \pm 0,02
15,59	54,54	6,66 \pm 0,05
20,62	62,80	10,74 \pm 0,02
25,17	68,86	16,6 \pm 0,3
30,40	73,94	17,7 \pm 0,3
35,25	77,81	24,3 \pm 0,7
40,46	81,54	27,0 \pm 0,6
59,85	90,57	34,7 \pm 0,1
75,83	95,33	31,1 \pm 0,2
84,62	97,26	26,6 \pm 0,7

Na Figura 29 apresenta-se uma representação gráfica da condutividade das soluções aquosas do [Ch]Cl : Lev (1:2) com a concentração de água. De forma a obter uma expressão para o comportamento da condutividade com a concentração de água usou-se um polinómio de grau quatro no caso da curva de fracção mássica, no caso da curva de fracção molar não foi possível

obter um polinómio coerente com o comportamento da curva para baixas concentrações. Os coeficientes do polinómio e o valor de R^2 encontram-se também reportados na Figura 29.

As medidas de condutividade dos solventes eutécticos puros não foram efectuadas dada a sua elevada viscosidade. Assim, optou-se por iniciar as medições da condutividade com um teor de água tão baixo quanto possível, 5,55 wt % no presente caso.

A condutividade da água pura ^[13] a 298,15 K é de $5,49451 \times 10^{-5} \text{ mS.cm}^{-1}$ e este valor foi também representado no gráfico a. Como este valor é muito próximo de 0 mS.cm^{-1} pode-se considerar o eixo horizontal como a referência para a condutividade da água milli-Q.

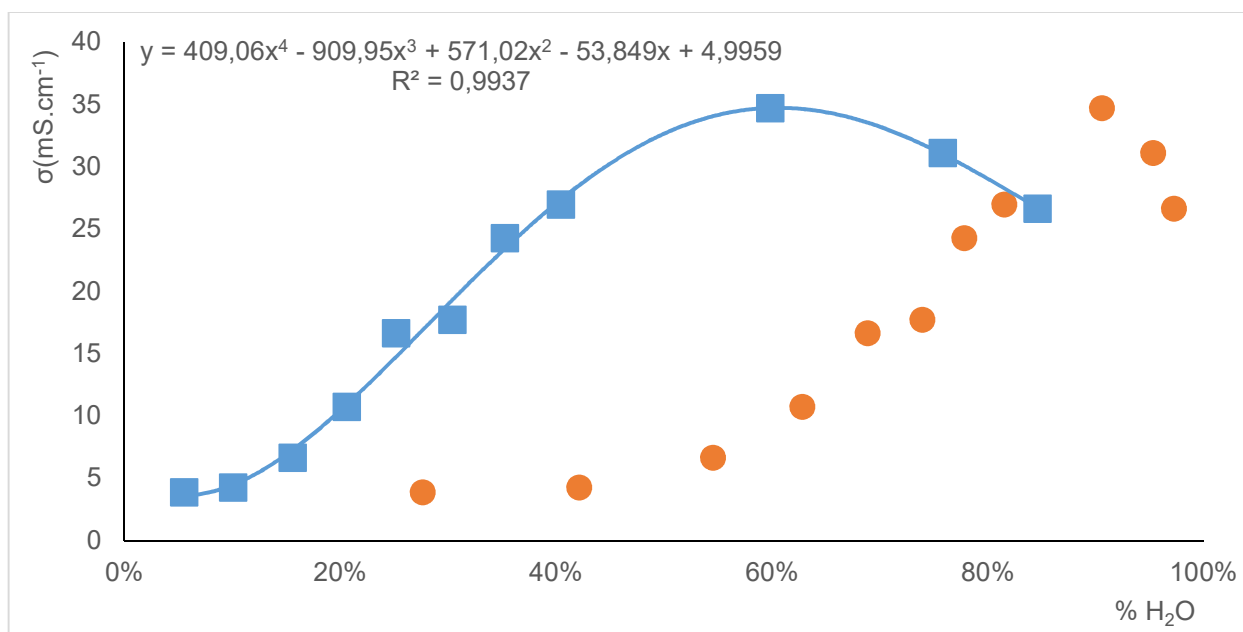


Figura 29 - Condutividade de soluções aquosas de $[\text{Ch}]\text{Cl} : \text{Lev} (1:2)$ em função do teor de água na solução, em percentagem mássica (■) e molar (●) à temperatura de 298 K e pressão atmosférica.

Na Figura 29, verifica-se que a condutividade aumenta com o aumento da quantidade de água na solução, atingindo um máximo de condutividade, após o qual começa a diminuir. Utilizando o polinómio que descreve o comportamento da condutividade das soluções de solventes eutécticos em água com a concentração mássica, verifica-se que o máximo para este sistema ocorre numa percentagem mássica de água de 60,56%, ou uma percentagem molar de água de 91,22%, tendo-se obtido um valor de condutividade máximo de $34,72 \text{ mS.cm}^{-1}$.

Tal como no caso anterior, o aumento da condutividade para concentrações baixas de SE pode ser interpretado como um efeito ao nível da rede do SE, onde a água como doador de pontes de hidrogénio tem um papel fundamental. A introdução de água no sistema de SEs puro leva a um aumento de espécies condutoras em solução até à concentração de 92,54% em moles, valor a partir do qual domina o efeito de diluição e a condutividade começa a diminuir.

3.3.3 Densidade

Na Tabela 17 estão apresentados os resultados da densidade e viscosidade para soluções aquosas de [Ch]Cl : Lev (1:2) com vários teores de água em função da temperatura. Foram realizadas duas réplicas dos ensaios e o valor apresentado é o valor médio obtido bem como o respectivo desvio padrão.

Tabela 17 - Densidade (g.cm^{-3}) do solvente eutéctico contendo cloreto de colina e ácido levulínico em função da temperatura (K) à pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão, os resultados estão apresentados na forma $\rho \pm \sigma$.

	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O
T (K)	1,60	9,92	10,20	43,48	25,29	69,62	50,25	87,24
293,15	1,1398 \pm 0,0001		1,1310 \pm 0,0001		1,1120 \pm 0,0001		1,0749*	
298,15	1,1364 \pm 0,0001		1,1276 \pm 0,0001		1,1086 \pm 0,0001		1,0719 \pm 0,0001	
303,15	1,1331 \pm 0,0001		1,1242 \pm 0,0001		1,1052 \pm 0,0001		1,0689 \pm 0,0001	
308,15	1,1297*		1,1208 \pm 0,0001		1,1019 \pm 0,0001		1,0660 \pm 0,0001	
313,15	1,1264*		1,1175 \pm 0,0001		1,0985 \pm 0,0001		1,0628*	
318,15	1,1231*		1,1141 \pm 0,0001		1,0951 \pm 0,0001		1,0597 \pm 0,0001	
323,15	1,1198*		1,1107*		1,0917 \pm 0,0001		1,0565 \pm 0,0001	
328,15	1,1165*		1,1074 \pm 0,0001		1,0883 \pm 0,0001		1,0532*	
333,15	1,1132 \pm 0,0001		1,1040*		1,0848 \pm 0,0001		1,0500 \pm 0,0001	
338,15	1,1100*		1,1006*		1,0813*		1,0466*	
343,15	1,1067*		1,0972*		1,0778 \pm 0,0001		1,0432*	
348,15	1,1035*		1,0938*		1,0743 \pm 0,0001		1,0397*	
353,15	1,1002*		1,0905*		1,0708 \pm 0,0001		1,0362 \pm 0,0001	

*réplicas coincidentes

Na Figura 30 estão apresentados os resultados de densidade das diferentes soluções em função da temperatura.

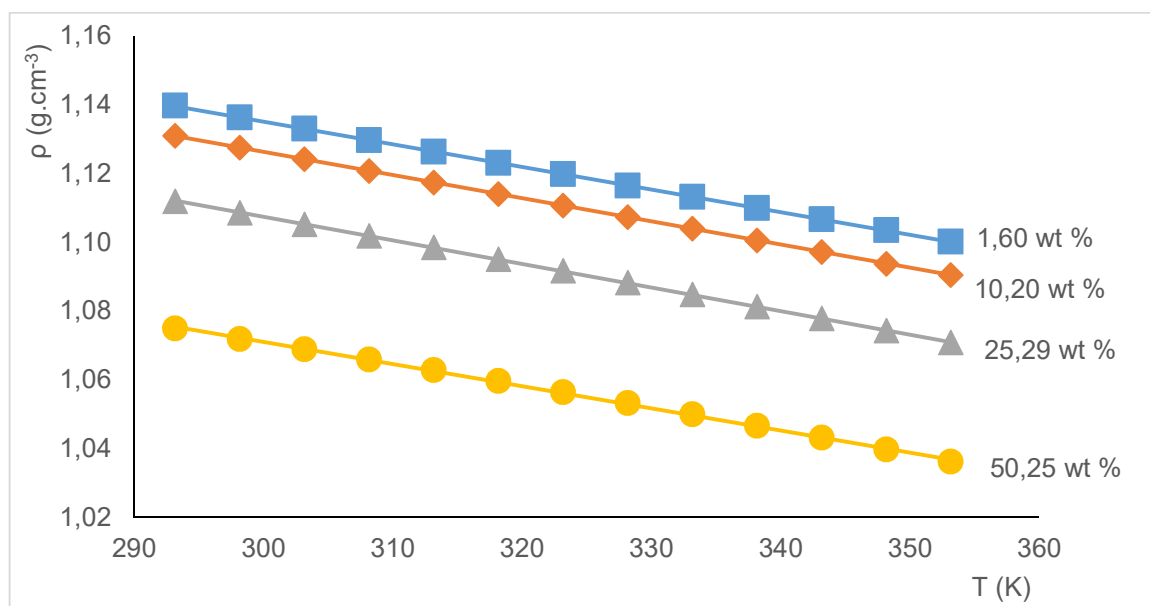


Figura 30 - Densidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Lev (1:2) em função da temperatura, com as seguintes percentagens em massa de água: 1,60% (■) 10,20% (◆) 25,03% (▲) 50,19% (●).

Pela análise da Figura 30, pode-se verificar que a concentração de água afecta a densidade do solvente eutético [Ch]Cl : Lev (1:2) podendo-se concluir que quanto mais concentrada a solução é (menor teor de água), maior densidade ela apresenta.

O comportamento da densidade em função da temperatura apresenta normalmente uma forma linear, de acordo com a equação 1.

Na Tabela 18, estão apresentados os resultados das rectas resultantes da regressão linear da densidade em função da temperatura para cada uma das soluções aquosas do solvente eutético em estudo. A percentagem de água indicada é apenas a mássica que pode ser confrontada com a Tabela 17, onde está presente também a percentagem molar.

Tabela 18 - Valores dos parâmetros a e b da equação (1) para o solvente eutético cloreto de colina e ácido levulínico (1:1) com diversos teores de água.

wt % H ₂ O	a (g.cm ⁻³)	b	R ²
1,60	1,33256	-6,5819E-04	0,99997
10,20	1,32882	-6,7495E-04	0,99999
25,29	1,31323	-6,8599E-04	0,99990
50,25	1,26420	-6,4401E-04	0,99923

Pela análise dos dados da Tabela 18, é possível observar que para as quatro concentrações de água se obtém um bom ajuste dos valores experimentais.

3.3.4 Viscosidade

Na Tabela 19 estão apresentados os resultados de viscosidade para soluções com diferentes teores de água do solvente eutético [Ch]Cl : Lev (1:2) em função da temperatura e à pressão atmosférica. Foram realizadas duas réplicas dos ensaios e está apresentado o valor médio obtido bem como o respectivo desvio padrão. Estes valores encontram-se representados na Figura 31.

Tabela 19 - Viscosidade (mPa.s) de soluções aquosas de [Ch]Cl : Lev (1:2) em função da temperatura (K) á pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão, os resultados estão apresentados na forma $\eta \pm \sigma$.

	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O
T (K)	1,60	9,92	10,20	43,48	25,29	69,62	50,25	87,24
293,15	254 ± 6		58,2 ± 0,9		13,0 ± 0,1		3,51 ± 0,02	
298,15	182 ± 4		44,8 ± 0,7		10,77 ± 0,08		3,05 ± 0,02	
303,15	134 ± 3		35,2 ± 0,5		9,027 ± 0,05		2,67 ± 0,01	
308,15	101 ± 2		28,2 ± 0,3		7,66 ± 0,03		2,36 ± 0,01	
313,15	78 ± 1		22,9 ± 0,2		6,56 ± 0,02		2,096 ± 0,008	
318,15	60,9 ± 0,9		18,9 ± 0,2		5,68 ± 0,01		1,878 ± 0,007	
323,15	48,6 ± 0,7		15,8 ± 0,1		4,961 ± 0,004		1,692 ± 0,005	
328,15	39,4 ± 0,5		13,35 ± 0,09		4,3674 ± 0,0001		1,534 ± 0,004	
333,15	32,4 ± 0,3		11,42 ± 0,06		3,8736 ± 0,0001		1,397 ± 0,004	
338,15	27,0 ± 0,2		9,86 ± 0,05		3,460 ± 0,002		1,278 ± 0,003	
343,15	22,8 ± 0,2		8,59 ± 0,03		3,110 ± 0,005		1,174 ± 0,002	
348,15	19,4 ± 0,1		7,54 ± 0,02		2,82 ± 0,03		1,083 ± 0,002	
353,15	16,71 ± 0,09		6,67 ± 0,02		2,56 ± 0,01		1,003 ± 0,001	

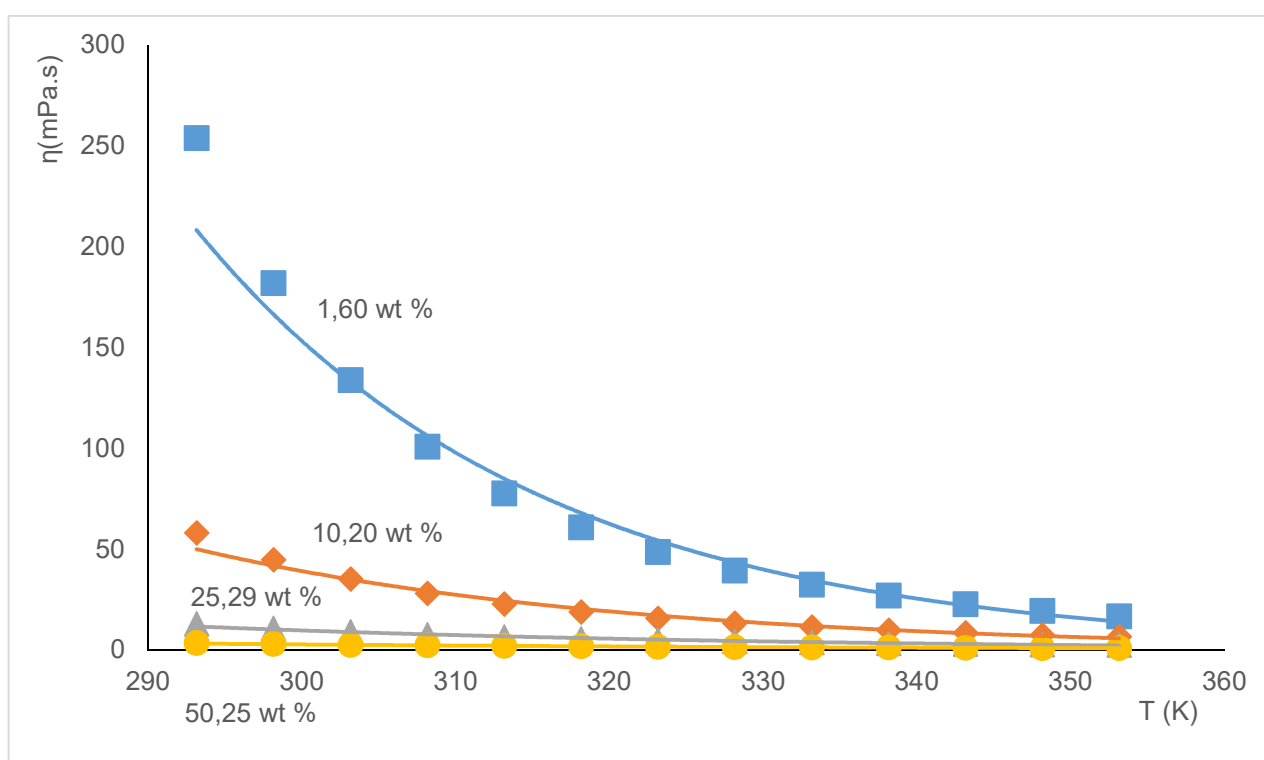


Figura 31 - Viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Lev (1:2) em função da temperatura, com as seguintes percentagens em massa de água: 1,60% (■) 10,20% (◆) 25,29% (▲) 50,25% (●).

Podemos verificar que a temperatura tem um efeito maior na viscosidade do que na densidade. Ainda, a viscosidade das soluções mais concentradas varia mais de uma ordem de grandeza no intervalo de temperatura em estudo, o que não acontece para as soluções mais diluídas.

A dependência da viscosidade das quatro soluções aquosas de [Ch]Cl : Lev (1:2) do teor de água para a temperatura mais baixa e para a temperatura mais alta medidas neste trabalho, encontra-se representada na seguinte Figura 32.

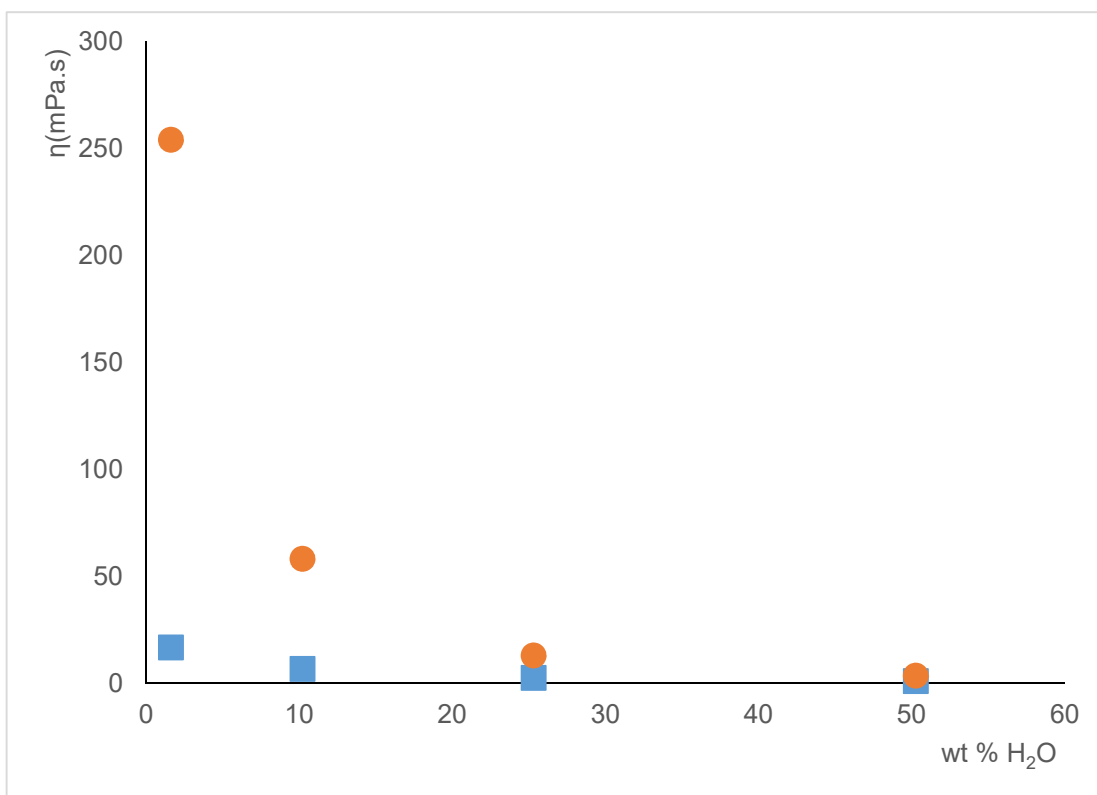


Figura 32 - Viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Lev (1:2) em função do teor de água para duas temperaturas 293.15 (●) e 353.15K (■).

Tal como era esperado, pode-se verificar que o teor de água afecta largamente os valores de viscosidade, porque como se observa na Figura 32, para soluções de menor concentração de água verifica-se que existe uma diferença muito significativa na viscosidade para a temperatura alta e a mais baixa. Esta diferença entre as viscosidades às duas temperaturas diminui à medida se aumenta o teor de água.

A dependência da viscosidade das soluções aquosas de [Ch]Cl : Lev (1:2) com a temperatura é dada pela equação 2.

Uma vez que esta curva é de uma função do tipo exponencial, para determinar os parâmetros associados à viscosidade procedeu-se a uma linearização, optando-se por representar o logaritmo neperiano da viscosidade em função do inverso da temperatura, tal como pode ser observado na Figura 33. Os parâmetros da equação 2 para este SE encontram-se tabelados na Tabela 20.

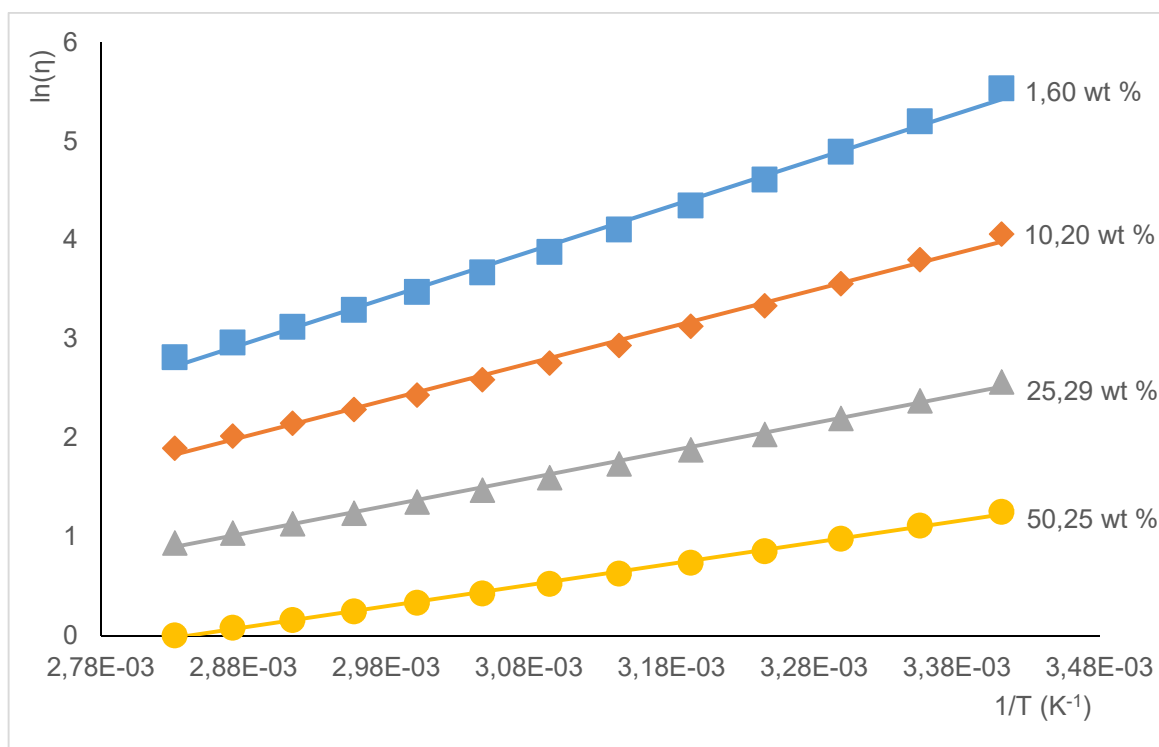


Figura 33 - Linearização do comportamento da viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Lev (1:2), com as seguintes percentagens em massa de água: 1,60% (■) 10,20% (◆) 25,29% (▲) 50,25% (●).

Tabela 20 - Coeficientes da equação (2) para o solvente eutético cloreto de colina e ácido levulínico (1:2) com diversos teores de água.

wt % H ₂ O	Ln (η _∞)	η _∞ (mPa.s)	E _a /R _J	E _a (J.mol ⁻¹)	R ²
1,60	-10,480	0,00002809	4662,36	38765,0	0,99523
10,20	-8,681	0,00016971	3712,12	30864,3	0,99598
25,29	-7,014	0,00089900	2793,70	23228,1	0,99719
50,25	-6,110	0,00221948	2150,13	17877,1	0,99837

Pode-se concluir que o comportamento da viscosidade com a temperatura, está de acordo com a equação 2, pois o coeficiente de correlação apresenta valores próximos da unidade. Da Tabela 20 é também possível verificar que os valores de E_a diminuem com o aumento da percentagem de água, indicando que quanto maior o teor de água em solução, menor são as interações intermoleculares no solvente eutético.

3.4 Cloreto de Colina: Ácido Malónico ([Ch]Cl : Mal (1:1))

3.4.1 Caracterização por FTIR

A fim de se verificar que houve formação de pontes de hidrogénio entre o cloreto de colina e o ácido malónico traçou-se um espectro de FTIR dos reagentes e do SE, que se apresenta na Figura 34.

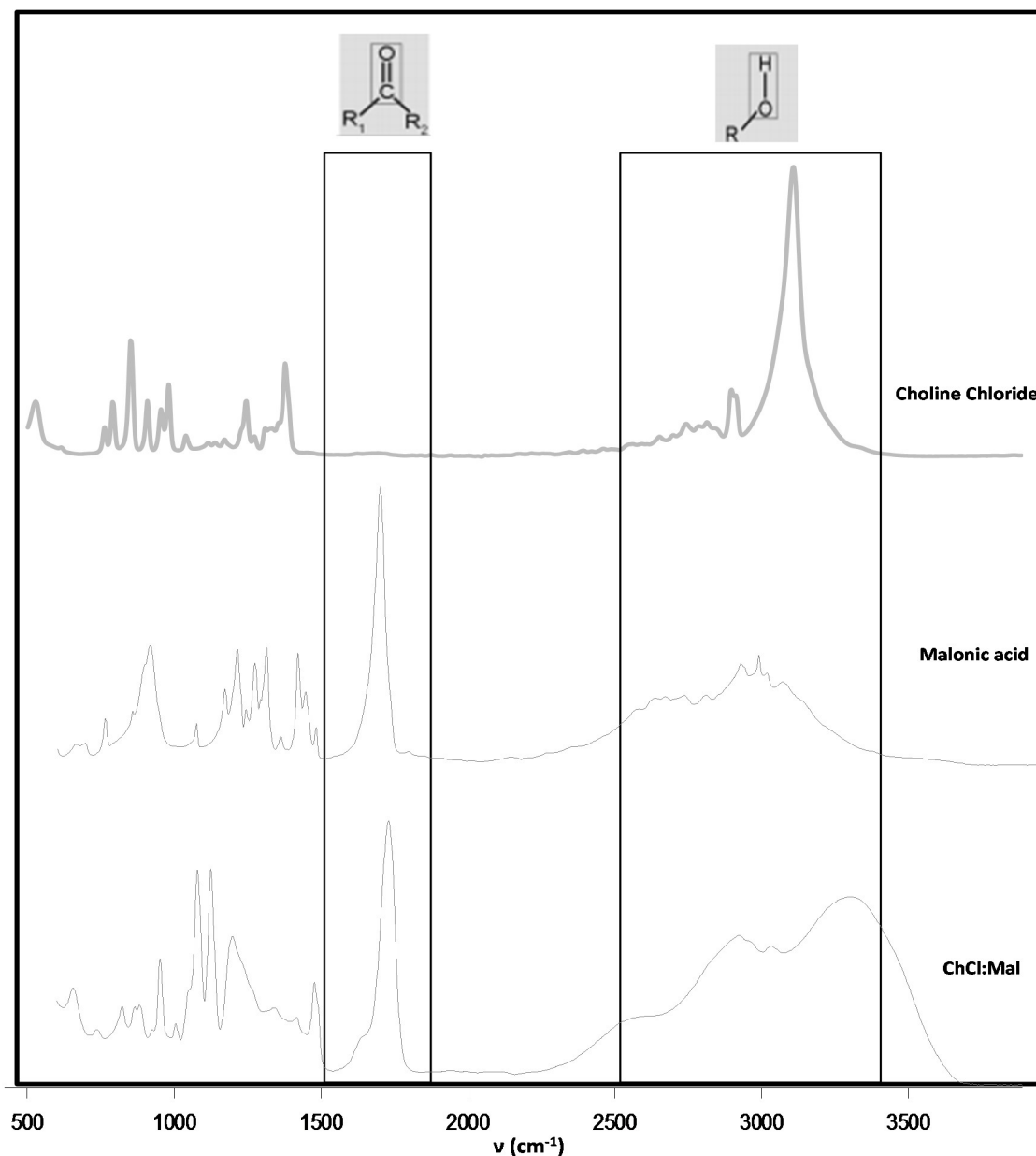


Figura 34 - Espectro de FTIR dos componentes puros do solvente eutéctico (cloreto de colina e ácido malónico) e do solvente eutéctico [Ch]Cl : Mal (1:1).

Tal como no caso anterior, podemos verificar também para o SE de [Ch]Cl : Mal (1:1) deslocamento da banda que corresponde as vibrações da ligação do grupo carboxílico do ácido malónico ($\text{C}=\text{O}$), que passa de a cerca de 1750 cm^{-1} no composto puro para 1780 cm^{-1} .no SE. Esta

banda não existe no cloreto de colina. Quando se analisa o espectro do solvente eutético, verifica-se que a banda na zona dos 1750 cm^{-1} se desloca para comprimentos de onda maiores. Isto significa que esta banda que corresponde ao grupo carboxílico do ácido, sofre interações, ou melhor, existe a formação de pontes de hidrogénio o que a faz deslocar para os 1780 cm^{-1} .

Pode ainda ser observado nestes espectros, na zona entre 2750 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} que corresponde às ligações do grupo O-H, que o cloreto de colina apresenta uma banda estreita e bem definida, o ácido glicólico apresenta esta banda mais larga e menos definida e o SE apresenta uma banda mais larga, abrangendo uma maior zona de comprimentos de onda. Perante estas evidências, pode-se concluir que ocorreu a formação de pontes de hidrogénio entre o cloreto de colina e ácido malónico, dando origem a um novo composto. A formação deste novo composto pode também ser confirmado pelo seu estado físico diferente (líquido) dos seus compostos de partida (sólidos).

3.4.2 Condutividade

Na Tabela 21 estão apresentados os resultados da variação da condutividade do solvente eutético [Ch]Cl : Mal (1:1) com o teor de água à temperatura de 298 K e pressão atmosférica.

De salientar que foram realizadas três réplicas do ensaio de condutividade (na tabela é apresentado o valor médio das 3 réplicas) de forma a poder calcular o respectivo valor de desvio padrão.

Tabela 21 - Condutividade das soluções de [Ch]Cl : Mal (1:1) em função do teor de água em fracção mássica wt %, e fracção molar x de água à temperatura de 298 K e pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão.

wt % H ₂ O	x H ₂ O	Condutividade (mS.cm ⁻¹) $\pm \sigma$
3,84	20,62	2,26 \pm 0,06
10,41	43,04	5,0 \pm 0,6
15,07	53,56	5,2 \pm 0,7
19,92	61,80	14,4 \pm 0,2
24,91	68,33	21,1 \pm 0,3
30,39	73,96	29,5 \pm 0,4
35,21	77,94	36 \pm 1
40,43	81,59	43,0 \pm 0,3
62,11	91,42	57,2 \pm 0,6
75,02	95,22	47,5 \pm 0,4
84,82	97,37	43,1 \pm 0,7

Na Figura 35 apresenta-se uma representação gráfica da condutividade das soluções aquosas do [Ch]Cl : Mal (1:1) com a concentração de água. De forma a obter uma expressão para o comportamento da condutividade com a concentração de água usou-se um polinómio de grau quatro no caso da curva de fracção mássica, no caso da curva de fracção molar não foi possível

obter um polinómio coerente com o comportamento da curva para baixas concentrações. Os coeficientes do polinómio e o valor de R^2 estão também reportados na Figura 35.

As medidas de condutividade dos solventes eutéticos puros não foram efectuadas dada a sua elevada viscosidade. Assim, optou-se por iniciar as medições da condutividade com um teor de água tão baixo quanto possível, 3.84 wt % no presente caso.

A condutividade da água pura ^[13] a 298,15 K é de $5,49451 \times 10^{-5} \text{ mS.cm}^{-1}$ e este valor foi também representado no gráfico a. Como este valor é muito próximo de 0 mS.cm^{-1} pode-se considerar o eixo horizontal como a referência para a condutividade da água milli-Q.

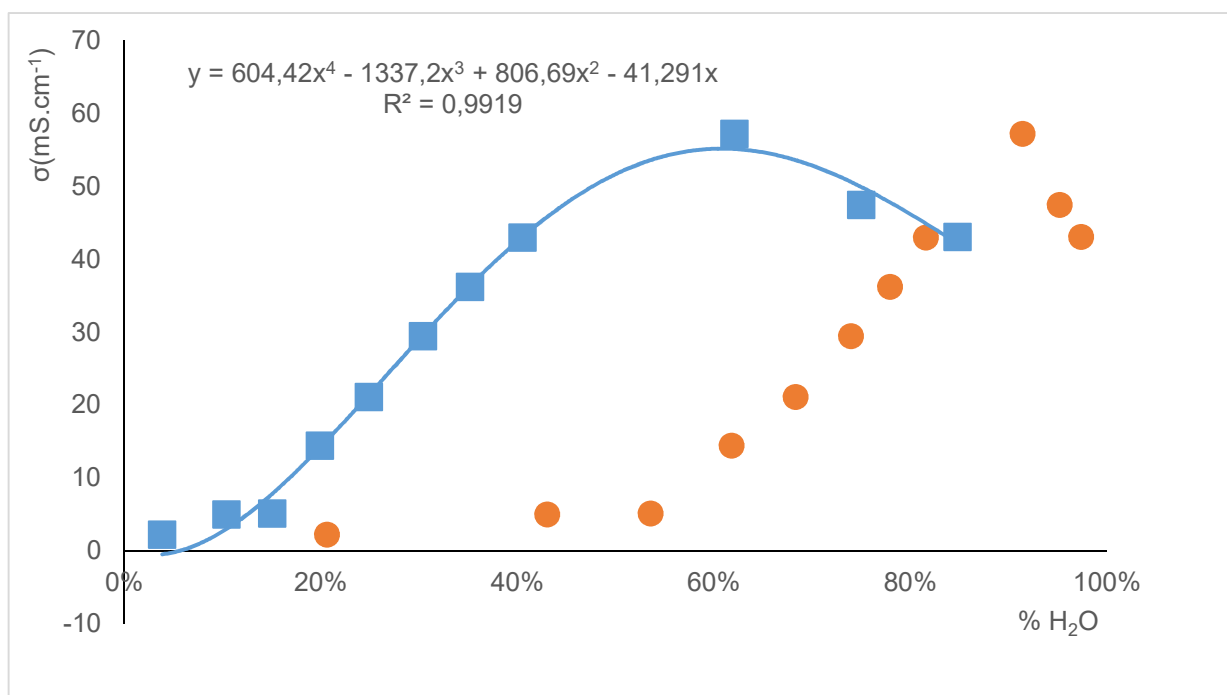


Figura 35 - Condutividade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Mal (1:1) em função do teor de água na solução, em percentagem mássica (■) e molar (●) à temperatura de 298 K e pressão atmosférica.

Na Figura 35, verifica-se que a condutividade aumenta com o aumento da quantidade de água na solução atingindo um máximo de condutividade, após o que começa a diminuir. Utilizando o polinómio que descreve o comportamento da condutividade das soluções de solventes eutéticos em água com a concentração mássica, verifica-se que o máximo para este sistema ocorre numa percentagem mássica de água de 60,81%, ou uma percentagem molar de água de 91,18%, tendo-se obtido um valor de condutividade máximo de 55,15 mS.cm^{-1} .

Tal como no caso anterior, o aumento da condutividade para concentrações baixas de SE pode ser interpretado um efeito ao nível da rede do SE, onde a água como doador de pontes de hidrogénio tem um papel fundamental. A introdução de água no sistema de SEs puro ocasiona um aumento de espécies condutoras em solução até á concentração de 92,54% em moles, valor a partir do qual domina o efeito de diluição e a condutividade começa a diminuir.

3.4.3 Densidade

Na Tabela 17 estão apresentados os resultados da densidade e viscosidade para soluções aquosas de [Ch]Cl : Mal (1:1) com vários teores de água em função da temperatura. Foram realizadas duas réplicas dos ensaios e o valor apresentado é o valor médio obtido bem como o respectivo desvio padrão.

Tabela 22 - Densidade (g.cm^{-3}) do solvente eutético contendo cloreto de colina e ácido malónico em função da temperatura (K) à pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão, os resultados estão apresentados na forma $\rho \pm \sigma$.

	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O
T (K)	1,51	9,27	10,46	43,77	25,76	69,80	50,08	86,60
293,15	1,2275 \pm 0,0002		1,2095*		1,1740 \pm 0,0005		1,1120 \pm 0,0004	
298,15	1,2242 \pm 0,0001		1,2064*		1,1709 \pm 0,0004		1,1093 \pm 0,0004	
303,15	1,2211 \pm 0,0002		1,2034*		1,1679 \pm 0,0004		1,1066 \pm 0,0004	
308,15	1,2180 \pm 0,0001		1,2005*		1,1649 \pm 0,0004		1,1038 \pm 0,0004	
313,15	1,2150 \pm 0,0002		1,1975*		1,1619 \pm 0,0004		1,1010 \pm 0,0004	
318,15	1,2120 \pm 0,0001		1,1945*		1,1588 \pm 0,0003		1,0981 \pm 0,0004	
323,15	1,2091 \pm 0,0002		1,1915*		1,1556 \pm 0,0006		1,0952 \pm 0,0004	
328,15	1,2061 \pm 0,0001		1,1885*		1,1527 \pm 0,0004		1,0922 \pm 0,0004	
333,15	1,2032 \pm 0,0001		1,1856*		1,1496 \pm 0,0004		1,0892 \pm 0,0004	

*réplicas coincidentes

Na Figura 36 estão apresentados os resultados de densidade das diferentes soluções em função da temperatura.

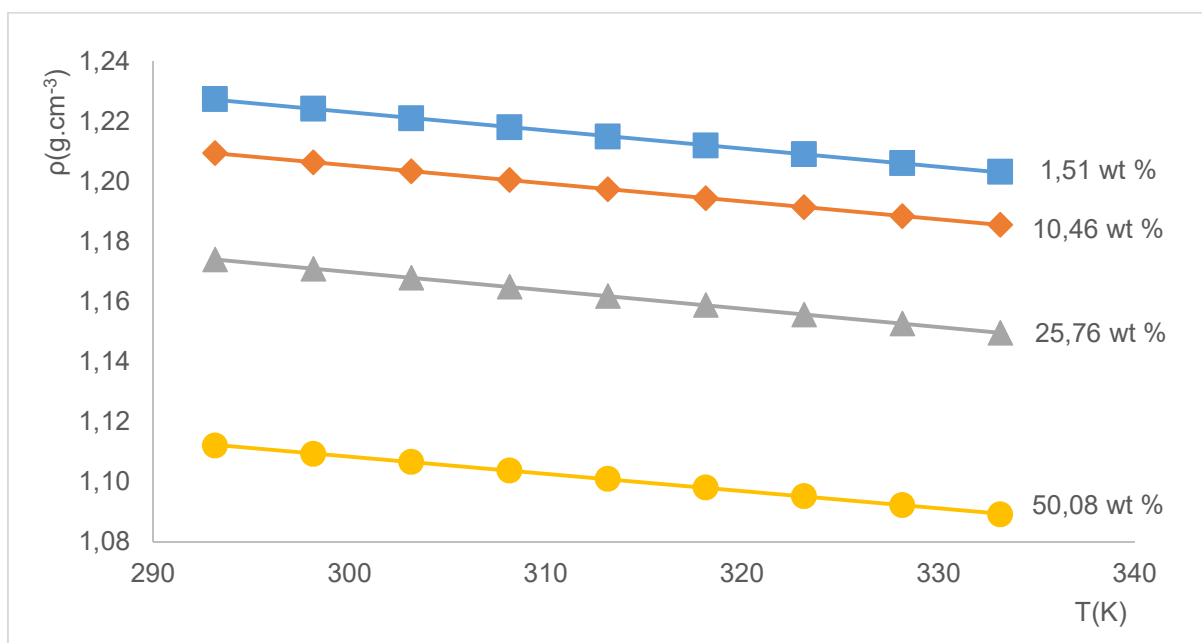


Figura 36 - Densidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Mal (1:1), com as seguintes percentagens em massa de água: 1,51% (■) 10,46% (◆) 25,76% (▲) 50,08% (●) em função da temperatura.

Pela análise da Figura 36, pode-se verificar que a concentração de água afecta a densidade do solvente eutético [Ch]Cl : Mal (1:1) podendo-se concluir que quanto mais concentrada a solução é (menor teor de água), maior densidade ela apresenta.

O comportamento da densidade em função da temperatura apresenta normalmente uma forma linear, de acordo com a equação 1.

Na Tabela 23, estão apresentados os resultados das rectas resultantes da regressão linear da densidade em função da temperatura para cada uma das soluções aquosas do solvente eutético em estudo. A percentagem de água indicada é apenas a mássica que pode ser confrontada com a Tabela 22, onde está presente também a percentagem molar.

Tabela 23 - Valores dos parâmetros a e b da equação (1) para o solvente eutético cloreto de colina e ácido malónico (1:1) com diversos teores de água.

wt % H ₂ O	a (g.cm ⁻³)	b	R ²
1,51	1,40436	-6,0433E-04	0,99971
10,46	1,38444	-5,9100E-04	0,99997
25,76	1,35266	-6,0950E-04	0,99996
50,08	1,27948	-5,7067E-04	0,99966

Pela análise dos dados da Tabela 23, é possível observar para as quatro concentrações de água se obtêm um bom ajuste dos valores experimentais.

3.4.4 Viscosidade

Na Tabela 24 estão apresentados os resultados de viscosidade para soluções com diferentes teores de água do solvente eutético [Ch]Cl : Mal (1:1) em função da temperatura e à pressão atmosférica. Foram realizadas duas réplicas dos ensaios e está apresentado o valor médio obtido bem como o respectivo desvio padrão. Estes valores encontram-se representados na Figura 37.

Tabela 24 - Viscosidade (mPa.s) de soluções aquosas de [Ch]Cl : Mal (1:1) em função da temperatura (K) à pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão, os resultados estão apresentados na forma $\eta \pm \sigma$.

	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O
T (K)	1,51	9,27	10,46	43,77	25,76	69,80	50,08	86,60
293,15	758 ± 11		133,0400*		15 ± 1		3,2 ± 0,1	
298,15	542 ± 8		102,1100*		13 ± 1		2,9 ± 0,1	
303,15	398 ± 5		79,6420*		10,9 ± 0,8		2,54 ± 0,07	
308,15	297 ± 3		63,1380*		9,3 ± 0,7		2,29 ± 0,09	
313,15	226 ± 2		50,8090*		8,4 ± 0,9		2,06 ± 0,09	
318,15	175 ± 2		41,4520*		7,3 ± 0,7		1,816 ± 0,002	
323,15	137 ± 1		34,2450*		6,4 ± 0,1		1,75 ± 0,08	
328,15	109,6 ± 0,9		28,6260*		5,8 ± 0,3		1,7 ± 0,1	
333,15	89 ± 1		24,2040*		5,2 ± 0,2		1,53 ± 0,07	

*réplicas coincidentes

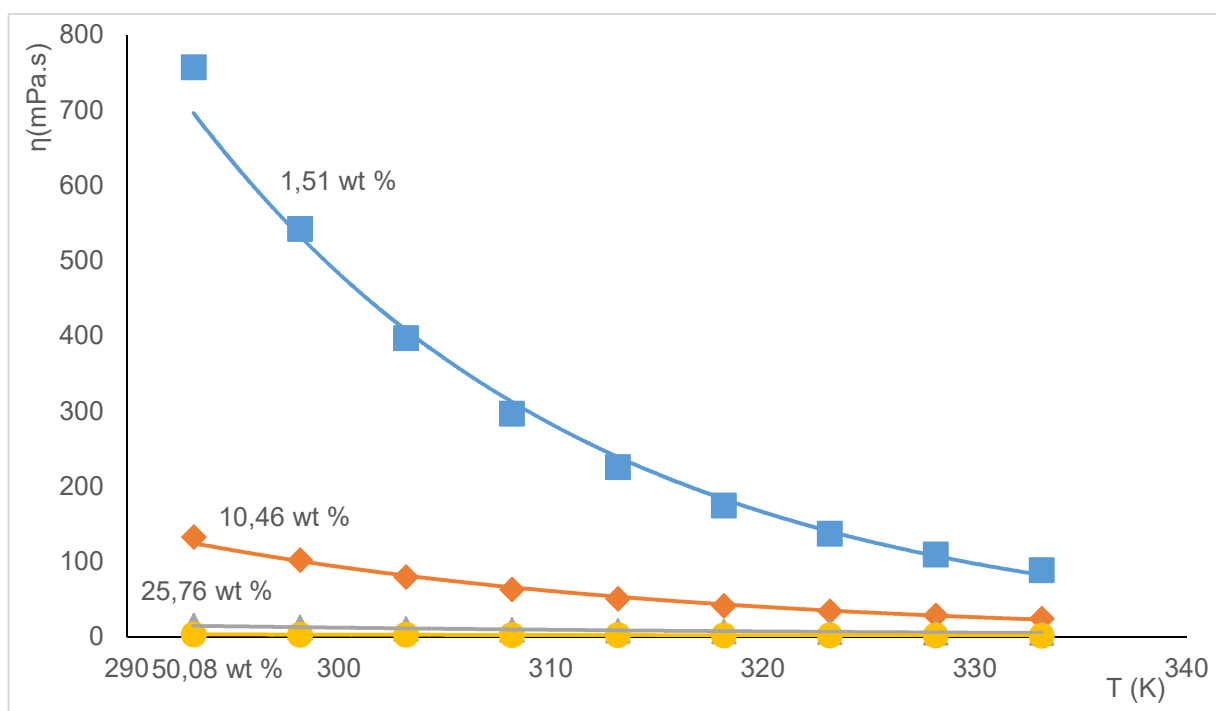


Figura 37 - Viscosidade de soluções aquosas de $[Ch]Cl : Mal (1:1)$ em função da temperatura, com as seguintes percentagens em massa de água: 1,51% (■) 10,46% (◆) 25,76% (▲) 50,08% (●).

Podemos verificar que a temperatura apresenta um efeito maior na viscosidade do que na densidade. Ainda, a viscosidade das soluções mais concentradas varia mais de uma ordem de grandeza no intervalo de temperatura em estudo, o que não acontece para as soluções mais diluídas.

A dependência da viscosidade das quatro soluções aquosas de $[Ch]Cl : Mal (1:1)$ do teor de água para a temperatura mais baixa e para a temperatura mais alta medidas neste trabalho, encontra-se representada na seguinte Figura 38.

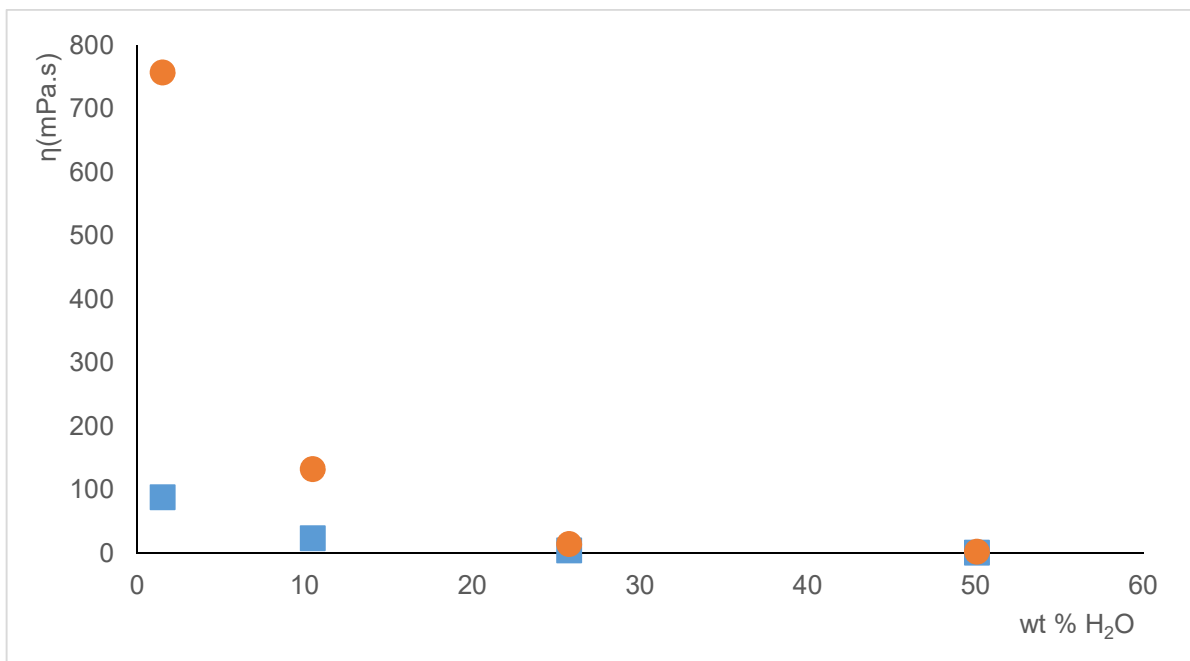


Figura 38 - Viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Mal (1:1) em função do teor de água para duas temperaturas 293.15 (●) e 333.15K (■).

Tal como era esperado, pode-se verificar que o teor de água afecta largamente os valores de viscosidade, porque como se observa na Figura 38, para soluções de menor concentração de água verifica-se que existe uma diferença muito significativa na viscosidade para a temperatura alta e a mais baixa. Esta diferença entre as viscosidades às duas temperaturas diminui à medida se aumenta o teor de água.

A dependência da viscosidade das soluções aquosas de [Ch]Cl : Mal (1:1) com a temperatura é dada pela equação 2.

Uma vez que esta curva é de uma função do tipo exponencial, para determinar os parâmetros associados à viscosidade procede-se a uma linearização optando-se por representar o logaritmo neperiano da viscosidade em função do inverso da temperatura, tal como pode ser observado na Figura 39. Os parâmetros da equação 2 para este SE encontram-se tabelados na Tabela 25.

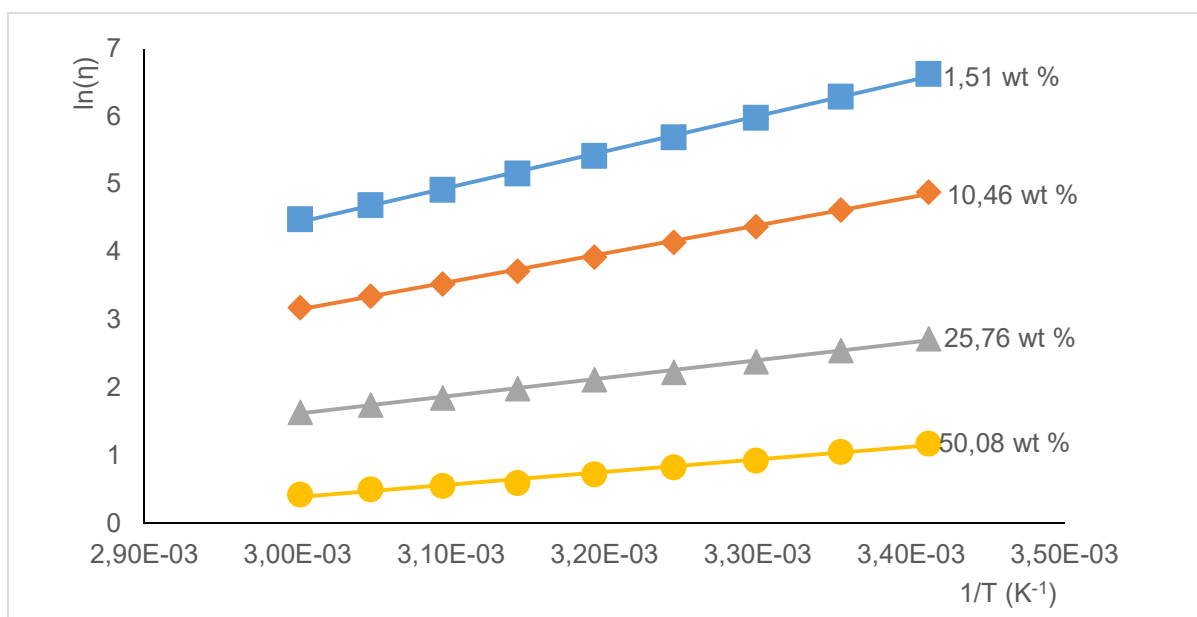


Figura 39 - Linearização do comportamento da viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Mal (1:1), com as seguintes percentagens em massa de água: 1,51% (■) 10,46% (◆) 25,76% (▲) 50,08% (●).

Tabela 25 - Coeficientes da equação (2) para o solvente eutético cloreto de colina e ácido malónico (1:1) com diversos teores de água.

wt % H ₂ O	Ln (η_{∞})	η_{∞} (mPa.s)	E_a/R_J	E_a (J.mol ⁻¹)	R ²
1,51	-11,254	0,00001296	5230,38	43487,8	0,99864
10,46	-9,326	0,00008912	4157,69	34568,9	0,99860
25,76	-6,250	0,00193164	2622,59	21805,4	0,99764
50,08	-5,145	0,00583078	1844,76	15338,2	0,98652

Pode-se concluir que o comportamento da viscosidade com a temperatura está de acordo com a equação 2, pois o coeficiente de correlação apresenta valores próximos da unidade. Da Tabela 25 é também possível verificar que os valores de E_a diminuem com o aumento da percentagem de água, indicando que quanto maior o teor de água em solução, menor são as interações intermoleculares no solvente eutético.

3.5 Cloreto de Colina: Ácido Oxálico ([Ch]Cl : Oxa (1:1))

3.5.1 Caracterização por FTIR

A fim de se verificar que houve formação de pontes de hidrogénio entre o cloreto de colina e o ácido oxálico traçou-se um espectro de FTIR dos reagentes e do SE, que se apresenta na Figura 22.

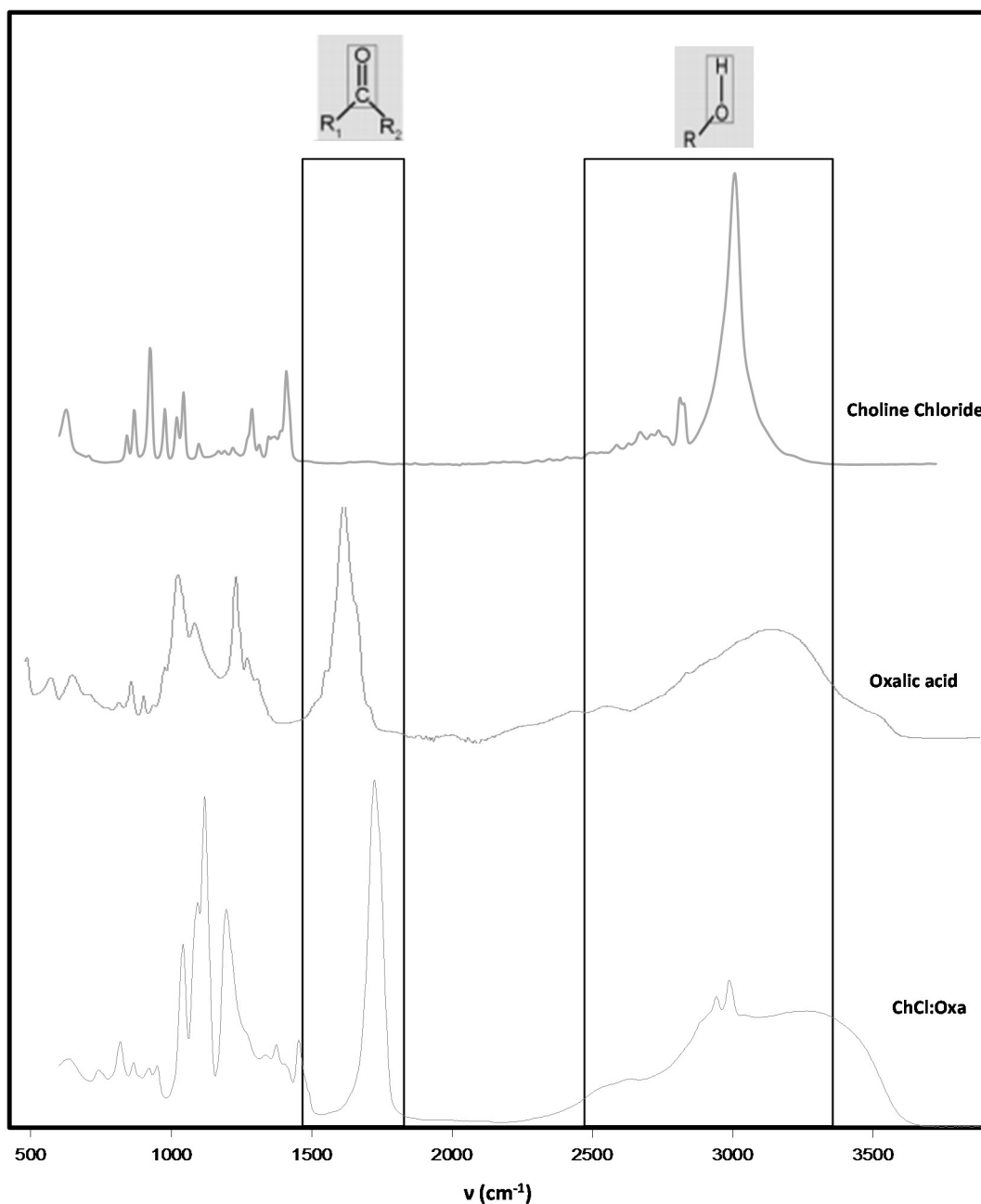


Figura 40 - Espectro de FTIR dos componentes puros do solvente eutéctico (cloreto de colina e ácido oxálico) e do solvente eutéctico [Ch]Cl : Oxa (1:1).

Tal como no caso anterior, podemos verificar também para o SE de [Ch]Cl : Oxa (1:1) deslocamento da banda que corresponde as vibrações da ligação do grupo carboxílico do ácido oxálico ($\text{C}=\text{O}$) do ácido, que passa de a cerca de 1750 cm^{-1} no composto puro para 1780 cm^{-1} .no

SE. Esta banda não existe no cloreto de colina. Quando se analisa o espectro do solvente eutético, verifica-se que a banda na zona dos 1750 cm^{-1} se desloca para comprimentos de onda maiores. Isto significa que esta banda que corresponde ao grupo carboxílico do ácido sofre interações, ou melhor, existe a formação de pontes de hidrogénio o que a faz deslocar para os 1780 cm^{-1} .

Pode ainda ser observado nestes espectros, na zona entre 2750 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} que corresponde às ligações do grupo O-H, que o cloreto de colina apresenta uma banda estreita e bem definida, o ácido glicólico apresenta esta banda mais larga e menos definida e o SE apresenta uma banda mais larga, abrangendo uma maior zona de comprimentos de onda. Perante estas evidências, pode-se concluir que ocorreu a formação de pontes de hidrogénio entre o cloreto de colina e ácido oxálico, dando origem a um novo composto. A formação deste novo composto pode também ser confirmado pelo seu estado físico diferente (líquido) dos seus compostos de partida (sólidos).

3.5.2 Condutividade

Este SE é o mais sensível a diferenças de temperatura, o que o torna instável e por essa razão em algumas fases do trabalho experimental não foi possível proceder-se aos ensaios com este composto.

Na Tabela 12 estão apresentados os resultados da variação da condutividade do solvente eutético [Ch]Cl : Oxa (1:1) com o teor de água à temperatura de 298 K e pressão atmosférica.

De salientar que foram realizadas três réplicas do ensaio de condutividade (na tabela é apresentado o valor médio das 3 réplicas) de forma a poder calcular o respectivo valor de desvio padrão.

Tabela 26 - Condutividade das soluções de [Ch]Cl : Oxa (1:1) em função do teor de água em fracção mássica wt %, e fracção molar x de água à temperatura de 298 K e pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão.

wt % H ₂ O	x H ₂ O	Condutividade (mS.cm ⁻¹) $\pm \sigma$
5,12	24,60	3 ± 1
10,44	41,35	$3,9 \pm 0,3$
15,81	53,17	$9,8 \pm 0,8$
20,30	60,63	$14,0 \pm 0,2$
25,52	67,45	21 ± 2
29,87	72,03	$35,0 \pm 0,1$
35,59	76,97	$48,7 \pm 0,1$
39,93	79,72	$60,0 \pm 0,4$
59,86	89,82	$90,0 \pm 0,2$
74,78	94,61	$95,6 \pm 0,2$
84,76	97,11	$82,9 \pm 0,4$

Na Figura 41 apresenta-se uma representação gráfica da condutividade das soluções aquosas do [Ch]Cl : Oxa (1:1) com a concentração de água. De forma a obter uma expressão para o comportamento da condutividade com a concentração de água usou-se um polinómio de grau quatro no caso da curva de fracção mássica, no caso da curva de fracção molar não foi possível obter um polinómio coerente com o comportamento da curva para baixas concentrações. Os coeficientes do polinómio e o valor de R^2 estão também reportados na Figura 41.

As medidas de condutividade dos solventes eutéticos puros não foram efectuadas dada a sua elevada viscosidade. Assim, optou-se por iniciar as medições da condutividade com um teor de água tão baixo quanto possível, 5,12 wt % no presente caso.

A condutividade da água pura ^[13] a 298,15 K é de $5,49451 \times 10^{-5} \text{ mS.cm}^{-1}$ e este valor foi também representado no gráfico a. Como este valor é muito próximo de 0 mS.cm^{-1} pode-se considerar o eixo horizontal como a referência para a condutividade da água milli-Q.

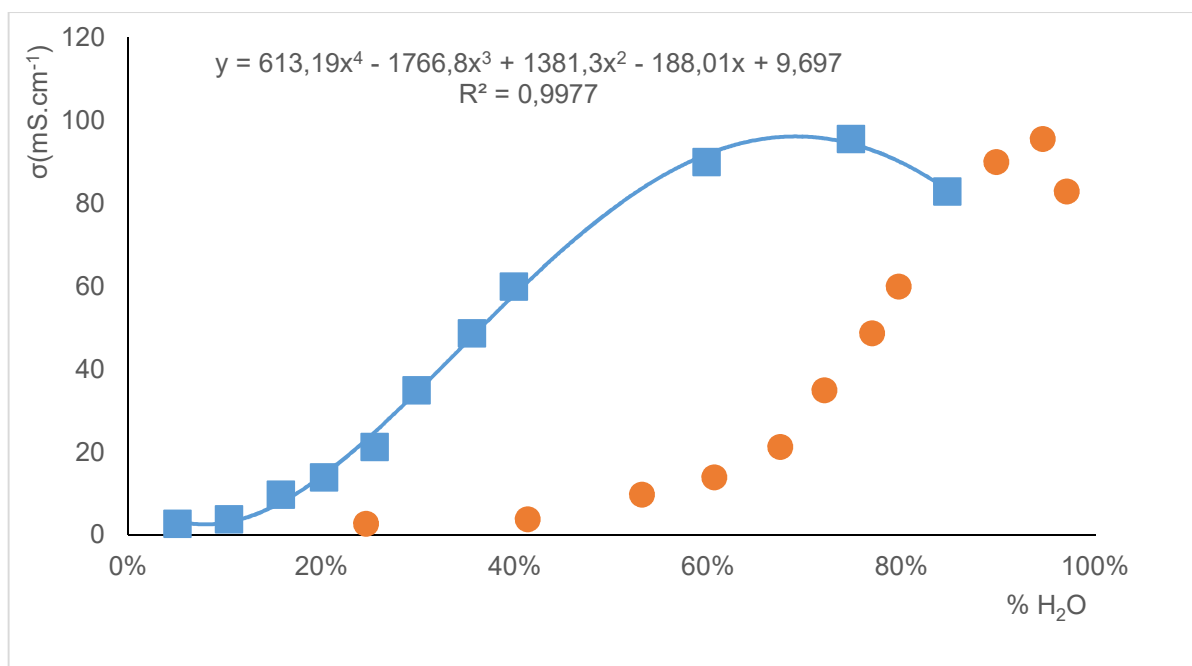


Figura 41 - Condutividade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Oxa (1:1) em função do teor de água na solução, em percentagem mássica (■) e molar (●) à temperatura de 298 K e pressão atmosférica.

Na Figura 41, verifica-se que a condutividade aumenta com o aumento da quantidade de água na solução atingindo um máximo de condutividade, após o qual começa a diminuir. Utilizando o polinómio que descreve o comportamento da condutividade das soluções de solventes eutéticos em água com a concentração mássica, verifica-se que o máximo para este sistema ocorre numa percentagem mássica de água de 69,04%, ou uma percentagem molar de água de 93,13%, tendo-se obtido um valor de condutividade máximo de 96,19 mS.cm^{-1} .

Tal como no caso anterior, o aumento da condutividade para concentrações baixas de SE pode ser interpretado um efeito ao nível da rede do SE, onde a água como doador de pontes de hidrogénio tem um papel fundamental. A introdução de água no sistema de SEs puro ocasiona um

aumento de espécies condutoras em solução até à concentração de 92,54% em moles, valor a partir do qual domina o efeito de diluição e a condutividade começa a diminuir.

3.5.3 Densidade

Na Tabela 27 estão apresentados os resultados da densidade e viscosidade para soluções aquosas de [Ch]Cl : Oxa (1:1) com vários teores de água em função da temperatura. Foi realizada uma réplica dos ensaios e o valor apresentado é o valor médio obtido bem como o respectivo desvio padrão.

Não se conseguiu medir a solução com 25 wt % de água porque a mesma precipitou, tendo sido feitas várias tentativas, e pela instabilidade deste solvente eutético só se conseguiu realizar uma réplica dos restantes.

Tabela 27 - Densidade (g.cm^{-3}) do solvente eutético contendo cloreto de colina e ácido oxálico em função da temperatura (K) à pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão, os resultados estão apresentados na forma $\rho \pm \sigma$.

	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O
T (K)	4,68	22,98	10,13	39,56	50,86	86,28
293,15	1,2609*		1,2485*		1,1276*	
298,15	1,2572*		1,2448*		1,1246*	
303,15	1,2535*		1,2411*		1,1218*	
308,15	1,2499*		1,2374*		1,1189*	
313,15	1,2462*		1,2338*		1,1159*	
318,15	1,2425*		1,2302*		1,1130*	
323,15	1,2389*		1,2266*		1,1099*	
328,15	1,2354*		1,2231*		1,1066*	
333,15	1,2319*		1,2197*		1,1031*	

*réplicas coincidentes

Na Figura 42 estão apresentados os resultados de densidade das diferentes soluções em função da temperatura.

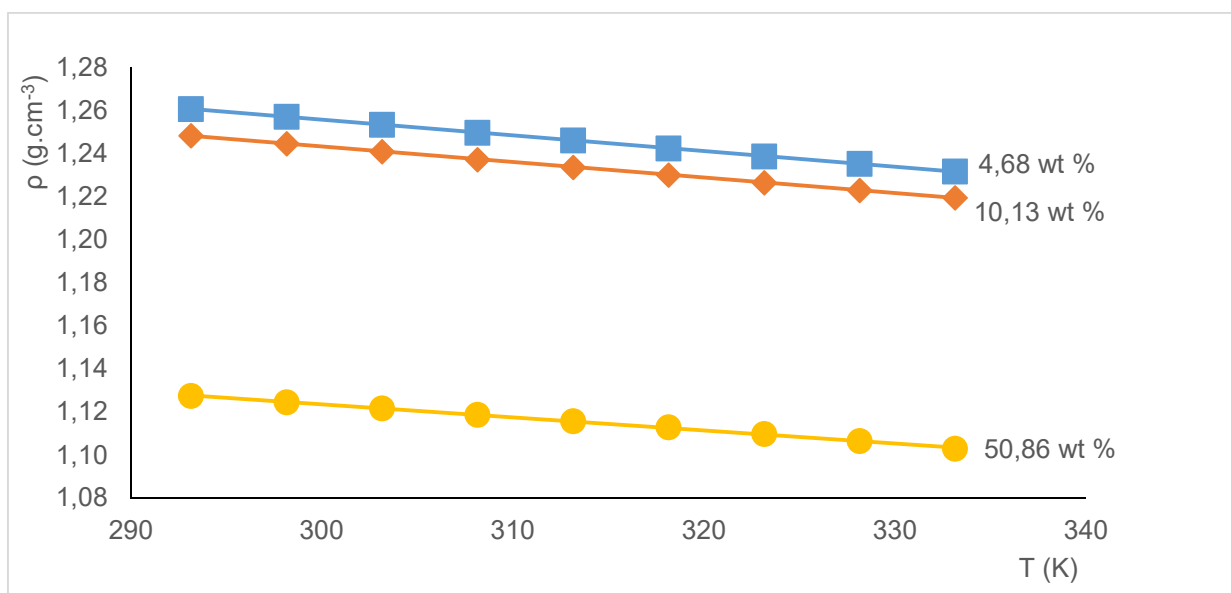


Figura 42 - Densidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Oxa (1:1) em função da temperatura, com as seguintes percentagens em massa de água: 4,68% (■) 10,13% (◆) 50,86% (●).

Pela análise da Figura 35, pode-se verificar que a concentração de água afecta a densidade do solvente eutético [Ch]Cl : Oxa (1:1) podendo-se concluir que quanto mais concentrada a solução é (menor teor de água), maior densidade ela apresenta.

O comportamento da densidade em função da temperatura apresenta normalmente uma forma linear, de acordo com a equação 1.

Na Tabela 28, estão apresentados os resultados das rectas resultantes da regressão linear da densidade em função da temperatura para cada uma das soluções aquosas do solvente eutético em estudo. A percentagem de água indicada é apenas a mássica que pode ser confrontada com a Tabela 27, onde está presente também a percentagem molar.

Tabela 28 - Valores dos parâmetros a e b da equação (1) para o solvente eutético cloreto de colina e ácido oxálico (1:1) com diversos teores de água.

wt % H ₂ O	a (g.cm ⁻³)	b	R ²
4,68	1,47382	-7,2667E-04	0,99991
10,13	1,45990	-7,2167E-04	0,99984
50,86	1,30538	-6,0567E-04	0,99898

Pela análise dos dados da Tabela 28, é possível observar que para as quatro concentrações de água se obtêm um bom ajuste dos valores experimentais.

3.5.4 Viscosidade

Na Tabela 29 estão apresentados os resultados de viscosidade para soluções com diferentes teores de água do solvente eutético [Ch]Cl : Oxa (1:1) em função da temperatura e á pressão

atmosférica. Foi realizada uma réplica dos ensaios e está apresentado o valor médio obtido bem como o respectivo desvio padrão. Estes valores encontram-se representados na Figura 43.

Tabela 29 - Viscosidade (mPa.s) de soluções aquosas de [Ch]Cl : Oxa (1:1) em função da temperatura (K) á pressão atmosférica. σ designa o desvio padrão, os resultados estão apresentados na forma $\eta \pm \sigma$.

	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O	wt % H ₂ O	x H ₂ O
T (K)	4,68	22,98	10,13	39,56	50,19	86,28
293,15	4706*		1304*		3,8335*	
298,15	2872*		851*		3,3568*	
303,15	1812*		573*		2,9525*	
308,15	1180*		397*		2,6103*	
313,15	792*		283*		2,3299*	
318,15	546*		208*		2,0922*	
323,15	388*		165*		1,8968*	
328,15	282*		128*		1,7187*	
333,15	210*		99*		1,6149*	

*replicas coincidentes

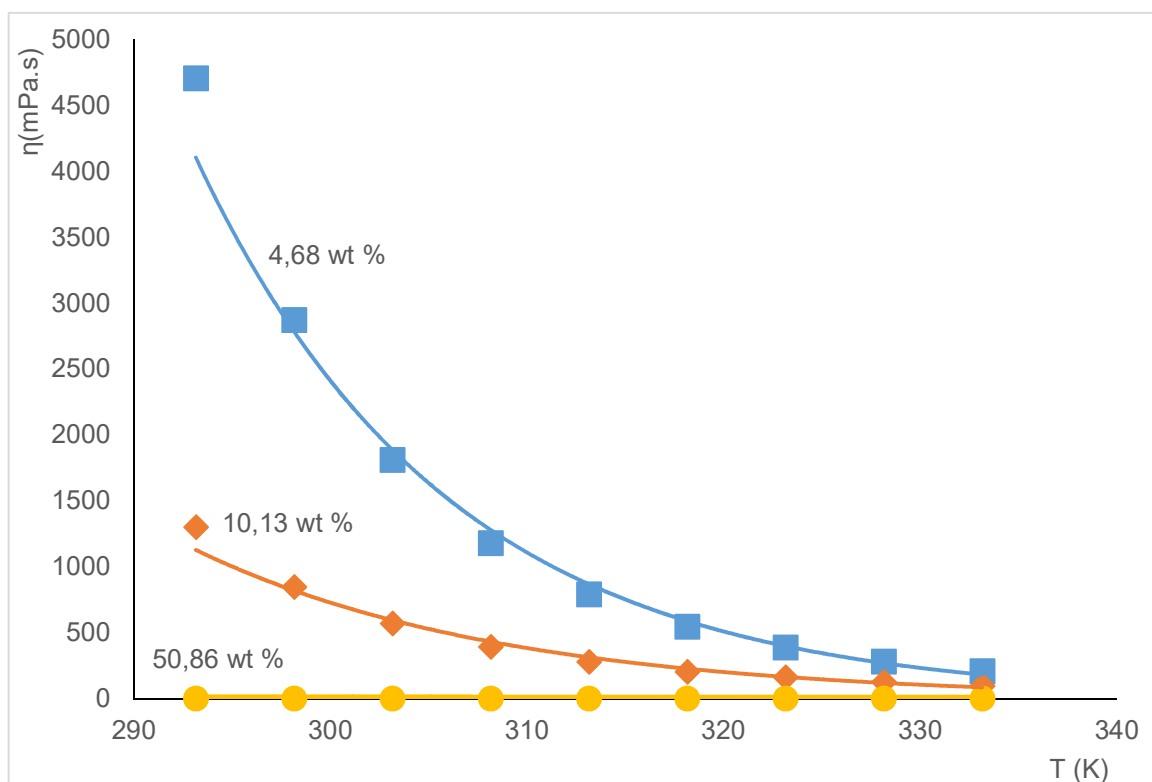


Figura 43 - Viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Oxa (1:1) em função da temperatura, com as seguintes percentagens em massa de água: 4,68% (■) 10,13% (◆) 50,86% (●).

Podemos verificar que a temperatura tem um efeito maior na viscosidade do que na densidade. Ainda, viscosidade das soluções mais concentradas varia mais de uma ordem de

grandeza no intervalo de temperatura em estudo, o que não acontece para as soluções mais diluídas.

A dependência da viscosidade das quatro soluções aquosas de [Ch]Cl : Oxa (1:1) do teor de água para a temperatura mais baixa e para a temperatura mais alta medidas neste trabalho, encontra-se representada na Figura 44.

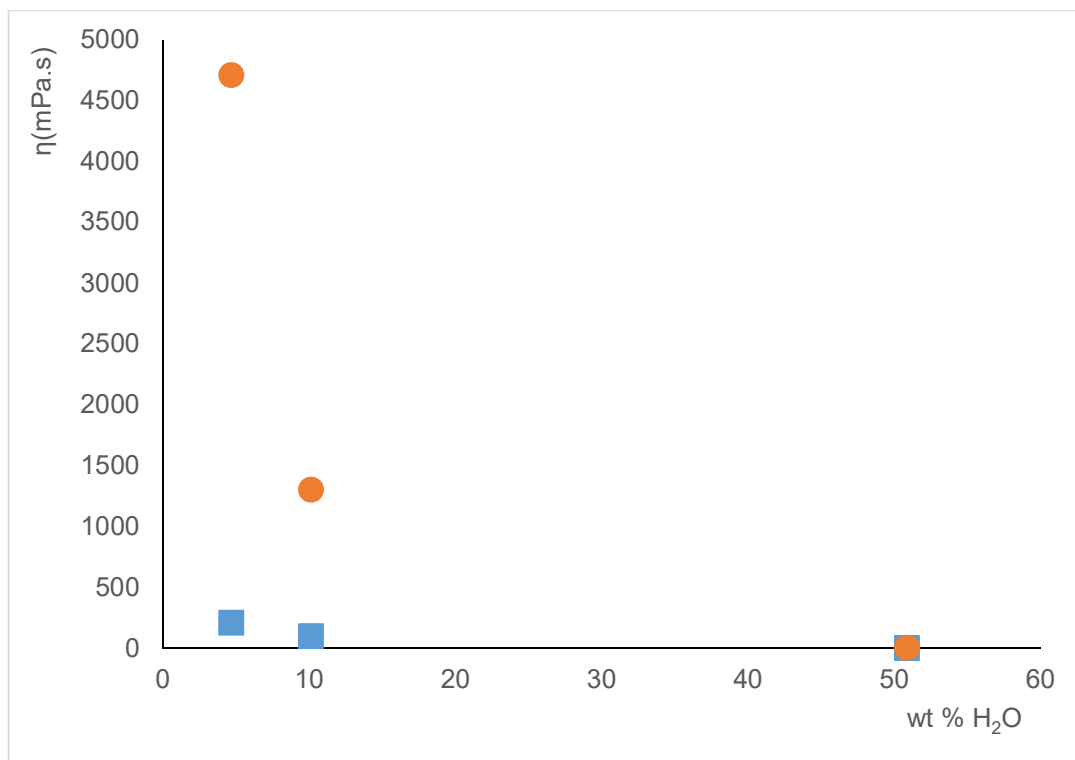


Figura 44 - Viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Oxa (1:1) em função do teor de água para duas temperaturas 293.15 (●) e 333.15K (■).

Pode-se verificar que o teor de água afecta largamente os valores de viscosidade, porque como se observa na Figura 44, para soluções de menor concentração de teor de água verifica-se que existe uma diferença muito significativa da temperatura alta para a baixa que se vai aproximar entre temperatura alta e baixa à medida que se aumenta o teor de água, deixando de ter influência o complexo do solvente eutético no que concerne à viscosidade.

A dependência da viscosidade das soluções aquosas de [Ch]Cl : Oxa (1:1) com a temperatura é dada pela equação 2.

Uma vez que esta curva é de uma função do tipo exponencial, para determinar os parâmetros associados à viscosidade procede-se a uma linearização optando-se por representar o logaritmo neperiano da viscosidade em função do inverso da temperatura.

Na Figura 45 está representado o comportamento da viscosidade em função da temperatura, de acordo com a equação 2. Os parâmetros da equação 2 encontram-se tabelados na Tabela 30.

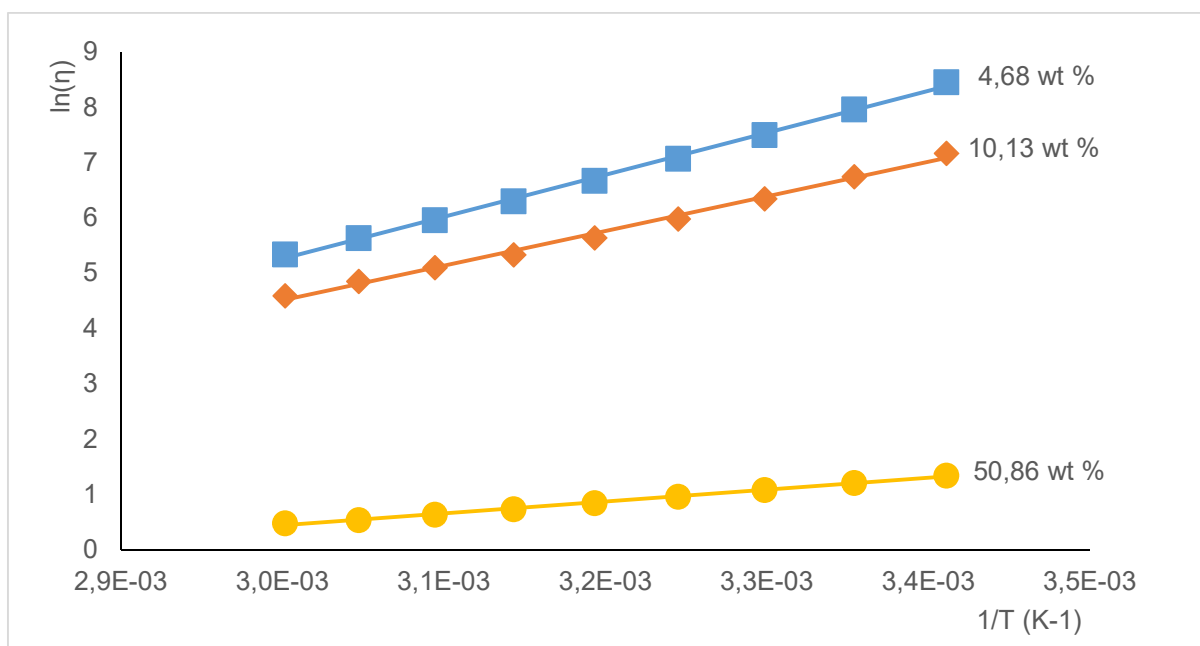


Figura 45 - Linearização do comportamento da viscosidade de soluções aquosas de [Ch]Cl : Oxa (1:1), com as seguintes percentagens em massa de água: 4,68% (■) 10,13% (◆) 50,86% (●).

Tabela 30 - Coeficientes da equação (2) para o solvente eutético cloreto de colina e ácido oxálico (1:1) com diversos teores de água.

wt % H ₂ O	Ln (η _∞)	η _∞ (mPa.s)	E _a /R _J	E _a (J.mol ⁻¹)	R ²
4,68	-17,526	2,44534E-08	7595,14	63149,5	0,99787
10,13	-14,235	6,57616E-07	6249,07	51957,7	0,99495
50,86	-14,235	6,57616E-07	2145,60	17839,5	0,99741

Pode-se concluir que o comportamento da viscosidade com a temperatura está de acordo com a equação 2, pois o coeficiente de correlação apresenta valores próximos da unidade. Da Tabela 30 é também possível verificar que os valores de E_a diminuem com o aumento da percentagem de água, indicando que quanto maior o teor de água em solução, menor são as interações intermoleculares no solvente eutético.

3.6 Comparação de Resultados dos Diferentes SEs

3.6.1 Condutividade

Nas Figuras 46 e 47, apresenta-se uma comparação dos valores de condutividade obtidos para os cinco sistemas em estudo em função do teor de água em percentagem mássica (Figura 46) e molar (Figura 47).

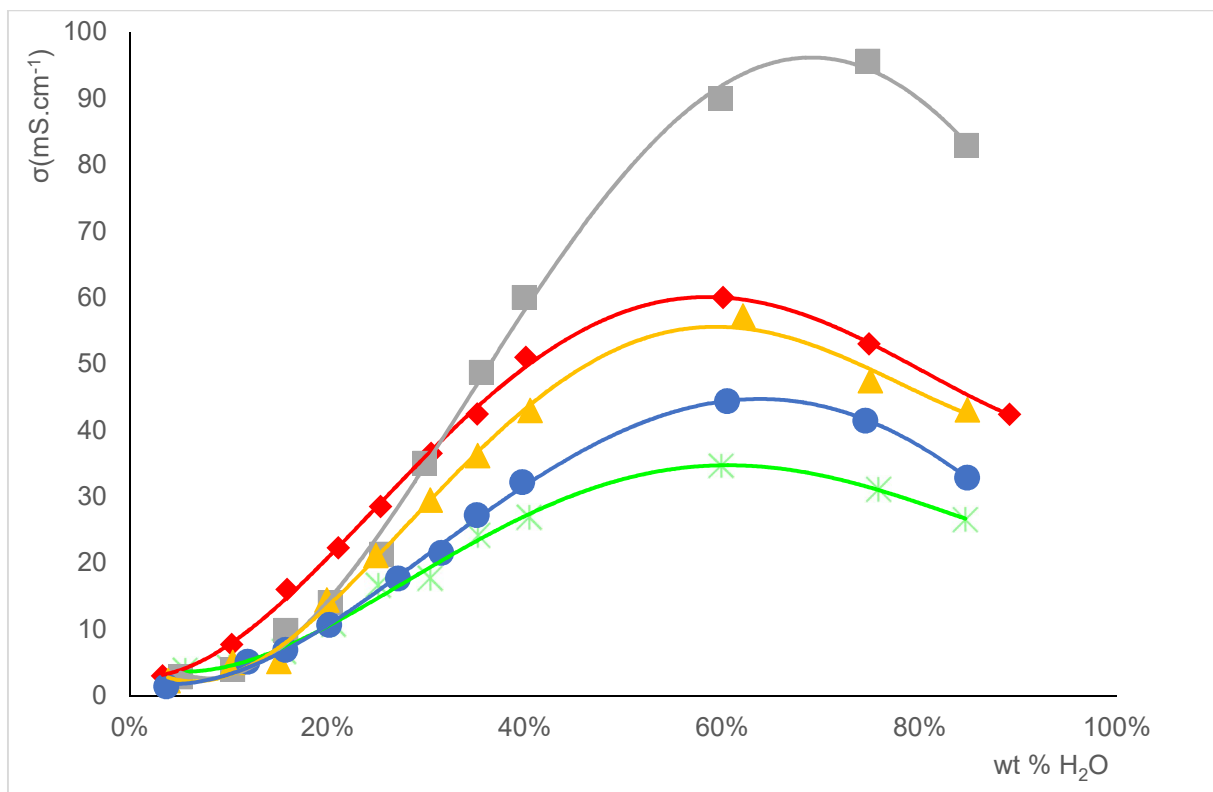


Figura 46 - Representação global dos resultados de condutividade por percentagem mássica, [Ch]Cl Oxa (1:1) (■) [Ch]Cl Gly (1:1) (♦) [Ch]Cl Mal (1:1) (▲) [Ch]Cl Glu (1:1) (●) [Ch]Cl Lev (1:2) (*).

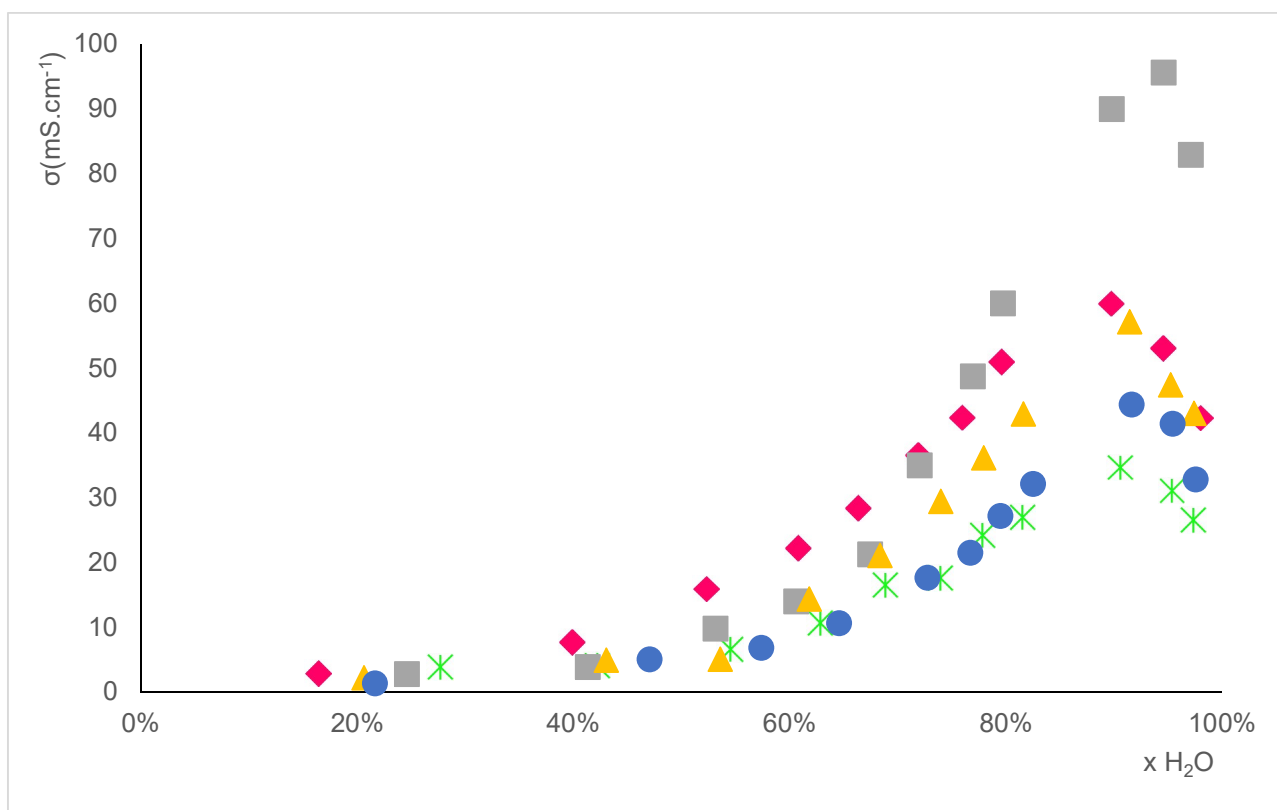


Figura 47 - Representação global dos resultados de condutividade por percentagem molar, [Ch]Cl Oxa (1:1) (■) [Ch]Cl Gly (1:1) (♦) [Ch]Cl Mal (1:1) (▲) [Ch]Cl Glu (1:1) (●) [Ch]Cl Lev (1:2) (*).

Através da observação das figuras anteriores, podemos verificar que todos os sistemas apresentam comportamentos semelhantes, ou seja, em todos os sistemas se observa que o SE apresenta uma condutividade muito baixa e que esta aumenta com o teor de água, apresentando apenas inversão deste comportamento para teores de água relativamente altos. Este aumento do teor de água com a condutividade indicam-nos que só existe uma verdadeira alteração na estrutura do SE a concentrações de água muito elevadas. No entanto, nada se pode concluir para concentrações de água muito baixas (0-10% em moles) pois a elevada viscosidade dos SEs não permitiu realizar as medições experimentais. Apesar da diversidade das estruturas químicas dos ácidos utilizados neste trabalho, o máximo de condutividade ocorre para todos os sistemas numa zona de concentrações de água bem definida, entre cerca de 88-94% em moles e cerca de 58-70% em massa. Na tabela 31 apresenta-se um resumo dos valores de condutividade correspondentes ao máximo de condutividade assim como as respectivas percentagens de água.

Tabela 31 - Apresentação dos máximos de condutividade de cada SEs.

Solvente Eutético	wt % H ₂ O	x H ₂ O	Condutividade (mS.cm ⁻¹)
[Ch]Cl Lev (1:2)	60,56	91,22	34,72
[Ch]Cl Gly (1:1)	58,54	88,99	60,09
[Ch]Cl Oxa (1:1)	69,04	93,13	96,19
[Ch]Cl Mal (1:1)	60,81	91,18	55,15
[Ch]Cl Glu (1:1)	63,36	92,54	44,19

Podemos observar ainda que o SE de [Ch]Cl Lev (1:2) é aquele que apresenta o menor valor de máximo de condutividade, o que poderá estar relacionado com o facto deste SE ter sido preparado numa proporção molar (1:2) diferente da dos restantes ácidos (1:1). É ainda de salientar, a elevada condutividade máxima do SE [Ch]Cl Oxa (1:1) em relação aos outros SEs. Este SE apresenta um valor máximo de condutividade, em concentrações de água superiores, quando comparado com os outros devido ao facto desta se tratar de ser a molécula com menor cadeia alquílica (C_2) estudada neste trabalho, juntando ao facto de ser um diácido, uma molécula simétrica, considerando o ácido oxálico como um electrólito fraco. Um electrólito fraco conduz menos, e portanto possibilita uma menor passagem de corrente eléctrica, logo a condutividade atinge um máximo maior, uma vez que demora mais a conduzir do que os outros SEs, uma vez que os restantes SEs são moléculas de maior tamanho.

3.6.2 Densidade

Na Figura 48 é apresentada uma comparação entre os valores de densidade para os cinco diferentes SEs estudados neste trabalho, para a menor percentagem de água. A comparação para os restantes teores de água é apresentada em Anexo, uma vez que as conclusões que se retiram são semelhantes.

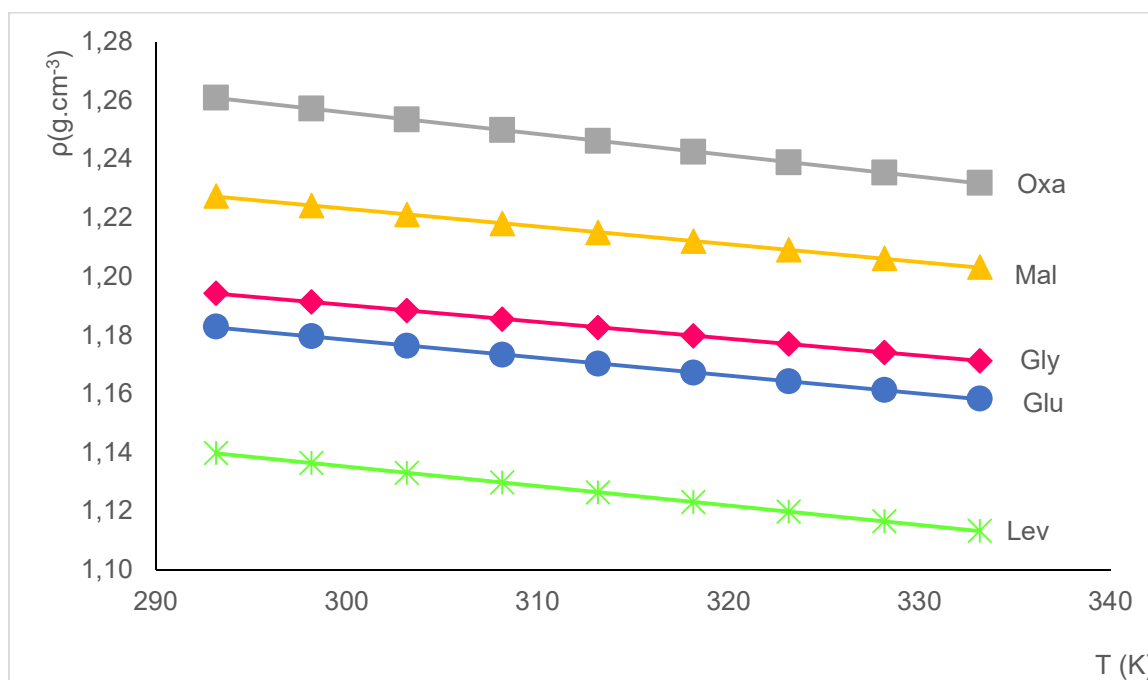


Figura 48 - Comparação de densidade de solventes eutéticos [Ch]Cl Oxa (1:1) (■) [Ch]Cl Gly (1:1) (♦) [Ch]Cl Mal (1:1) (▲) [Ch]Cl Glu (1:1) (●) [Ch]Cl Lev (1:2) (*) com menor teor de água estudado neste trabalho.

Na Figura 48 são apresentadas as densidades dos SEs estudados neste trabalho para as soluções com menores teores de água. É possível ordenar estas densidades dos SEs estudados neste trabalho da seguinte forma: [Ch]Cl:Oxa (1:1) > [Ch]Cl:Mal (1:1) > [Ch]Cl:Gly (1:1) >

[Ch]Cl:Glu (1:1) > [Ch]Cl:Lev (1:2). Verifica-se pela figura, que o SE [Ch]Cl : Lev (1:2) é o que apresenta uma menor densidade em relação aos restantes, devido ao facto deste SE se encontrar na proporção molar 1:2, ao contrário dos outros SEs estudados neste trabalho, que se encontram todos na proporção molar 1:1 [9].

Verifica-se ainda que os resultados de densidade obtidos podem ser relacionados de acordo com a estrutura química dos diferentes doadores de pontes de hidrogénio usados neste trabalho. Agrupando estes compostos de acordo com o tamanho da cadeia alquílica do dador de pontes de hidrogénio, verifica-se que os SEs compostos pelo ácido glutárico e pelo ácido levulínico apresentam os valores de densidade mais baixos em relação aos outros SEs. A explicação mais provável será então o comprimento das suas cadeias alquílicas, sendo estes ácidos os maiores (ambos os ácidos têm o mesmo comprimento de cadeia C_5), quando comparados aos outros ácidos, que apresentam cadeias alquílicas C_2 e C_3 [9].

Estes resultados demonstram que o aumento da cadeia carboxílica, na ordem ácido glicólico e ácido oxálico (ambos C_2), ácido malónico (cadeia C_3) e por fim ácidos levulínico e glutárico (ambos cadeia C_5), conduz a uma diminuição na densidade. Outro parâmetro que pode ser comparado e discutido é o efeito da adição de um grupo carboxílico na estrutura química dos ácidos, o que conduz também a um aumento nos valores de densidade. Por exemplo, comparando os SEs, [CH]Cl: Gly (1:1) e [CH]Cl: Oxa (1:1), pode-se verificar que o SE contendo o ácido oxálico é o mais denso, uma vez que este SE é um diácido e portanto apresenta dois grupos carboxílico na sua estrutura química, ao contrário do SE com o ácido glicólico. As restantes representações dos solventes eutéticos com outras proporções de água, encontram-se presentes no Anexo A1.

Na Figura 49 está representado o comportamento da densidade dos SEs em função do teor de água para a temperatura fixa de 298,15 K. Foi escolhida esta temperatura por ser próxima da temperatura ambiente, tendo em conta a utilização dos SEs como solventes. No entanto, os resultados para as outras temperaturas verificaram-se semelhantes.

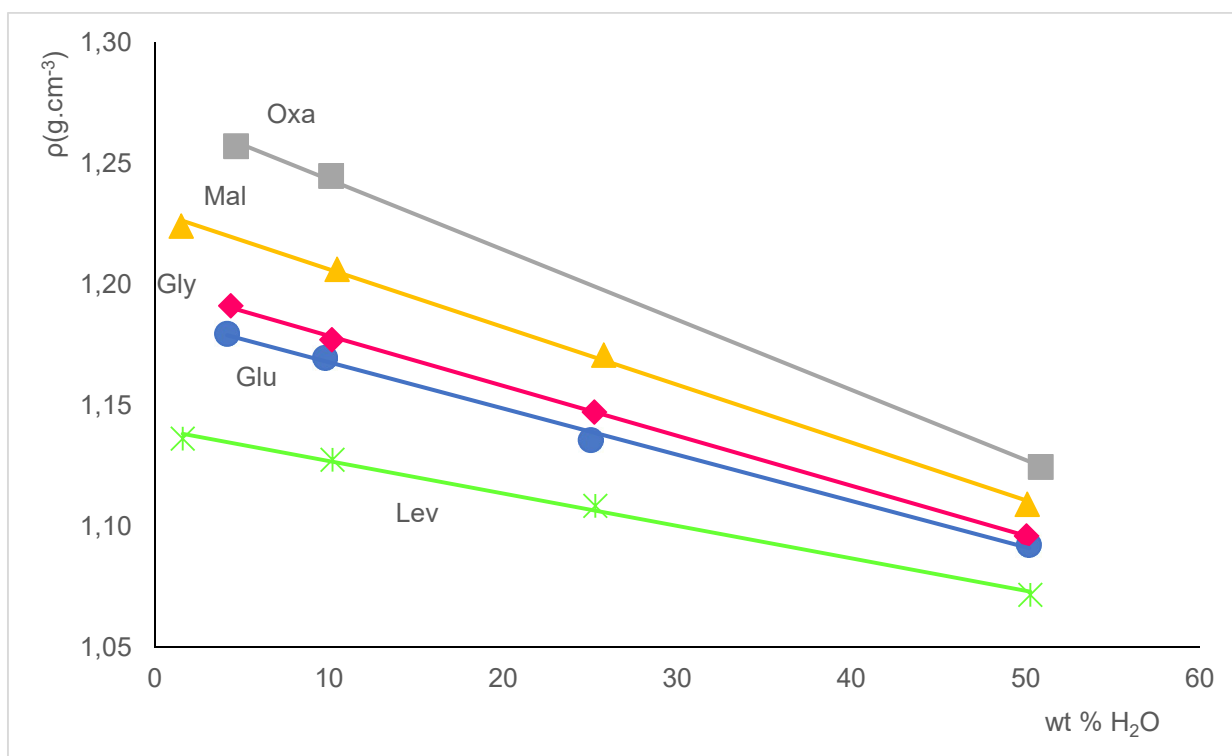


Figura 49 - Variação da densidade versus wt % H₂O a 298,15 K, [Ch]Cl Oxa (1:1) (■) [Ch]Cl Gly (1:1) (◆) [Ch]Cl Mal (1:1) (▲) [Ch]Cl Glu (1:1) (●) [Ch]Cl Lev (1:2) (*). As linhas correspondem às linhas de ajuste linear aos pontos obtidos experimentalmente.

Tal como era esperado, na Figura 49 é possível concluir que o aumento de wt % de água vai provocar uma diminuição da densidade em todos os SEs estudados, assim como uma aproximação entre os valores de densidade de todos os SEs. Não se observa nenhuma descontinuidade nos valores de densidade a estas composições de água.

3.6.3 Viscosidade

Na Figura 50 é apresentada uma comparação entre os valores de densidade para os cinco diferentes SEs estudados neste trabalho para a menor percentagem de água.

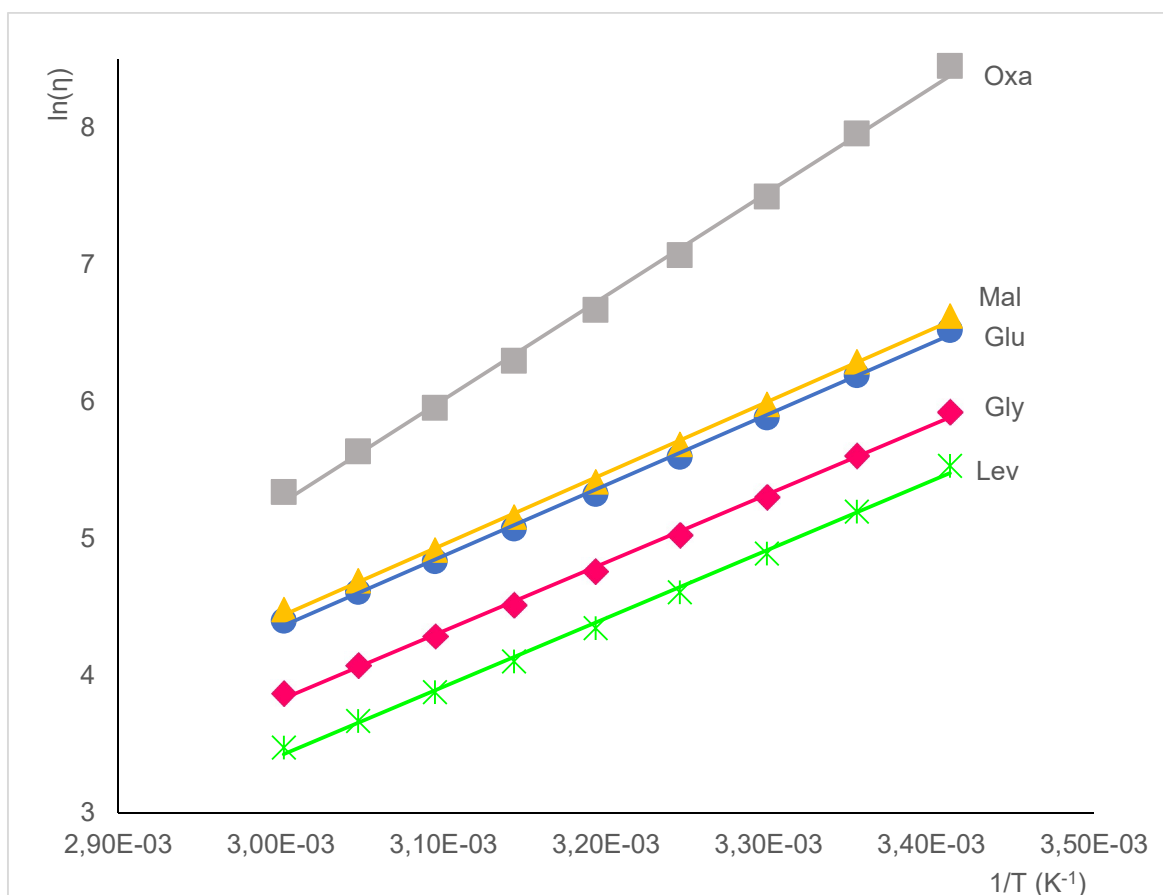


Figura 50 - Comparação de viscosidade de solventes eutéticos puros, [Ch]Cl Oxa (1:1) (■) [Ch]Cl Gly (1:1) (◆) [Ch]Cl Mal (1:1) (▲) [Ch]Cl Glu (1:1) (●) [Ch]Cl Lev (1:2) (*).

Na Figura 53 são apresentadas as viscosidades dos SEs estudados neste trabalho para as soluções com menores teores de água. É possível ordenar estas viscosidades dos SEs estudados neste trabalho da seguinte forma: [Ch]Cl:Oxa (1:1) > [Ch]Cl:Glu (1:1) > [Ch]Cl:Mal (1:1) > [Ch]Cl:Gly (1:1) > [Ch]Cl:Lev (1:2).

Também as viscosidades destes SEs podem ser racionalizadas de acordo com a estrutura química do dador de pontes de hidrogénio, e portanto existem dois diferentes grupos de dadores de pontes de hidrogénio em estudo, os diácidos e os monoácidos. Através dos resultados experimentais obtidos é possível agrupá-los então no grupo dos diácidos e dos monoácidos, sendo que os SEs com diácidos na sua constituição se apresentam mais viscosos que os monoácidos, e portanto os SEs constituídos por ácido glicólico e levulínico são os menos viscosos. A diferença entre estes dois ácidos é determinada pela presença de um grupo hidroxilo adicional no caso do SE com ácido glicólico, tornando-o mais viscoso que o SE de ácido levulínico, provavelmente devido à formação de pontes extra de hidrogénio, o que leva a um aumento da viscosidade.

Em relação ao aumento da cadeia alquílica dos ácidos, esta variável leva também a um aumento da viscosidade, no entanto esse efeito é superado pela presença de grupos carbonilo ou hidroxilo presentes no composto. O SE constituído por ácido oxálico apresenta uma cadeia alquílica inferior (C₂) e é simultaneamente o mais viscoso, a explicação estará na perda de entropia

devido a uma liberdade conformacional mais restrita neste ácido, quando comparada com outros ácidos [9].

Como seria de esperar o aumento da wt % em água conduz a uma forte diminuição da viscosidade, levando assim à redução da viscosidade dos SEs entre 10 a 30 vezes [9].

Para as soluções aquosas com teores de água superiores os resultados foram semelhantes e por isso encontram-se apresentados em Anexo A2, sendo aqui apenas ilustrada na Figura 51 a viscosidade dos SEs para o teor de água mais elevado, que ilustra a redução da viscosidade.

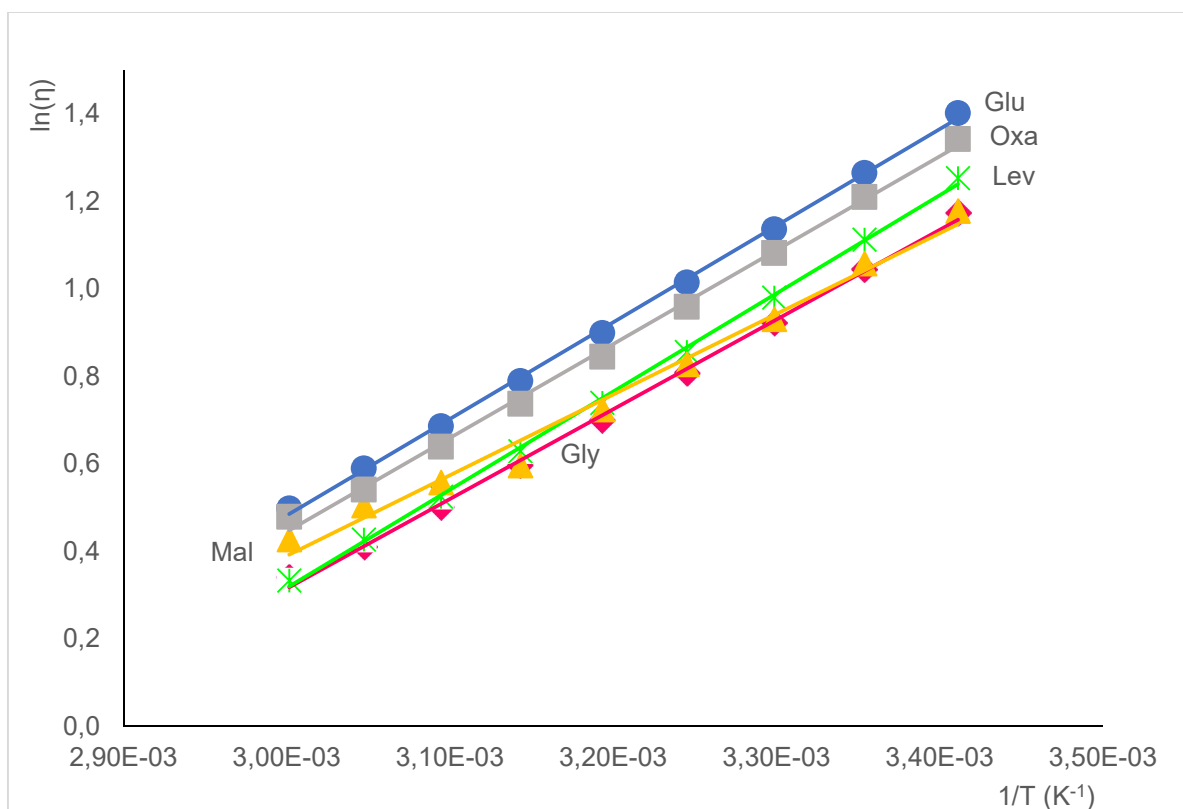


Figura 51 - Comparação de viscosidade de solventes eutéticos a 50 wt %, [Ch]Cl Oxa (1:1) (■) [Ch]Cl Gly (1:1) (◆) [Ch]Cl Mal (1:1) (▲) [Ch]Cl Glu (1:1) (●) [Ch]Cl Lev (1:2) (★).

4. Conclusão

Os solventes eutéticos (SEs) foram introduzidos pela primeira vez por *Abbott* em 2003, e têm sido alvo de muito estudo, devido a estes se apresentarem como uma alternativa mais verde, vindo preencher algumas lacunas dos líquidos iónicos. Estes SE são considerados uma segunda geração de líquidos iónicos, mais verde, uma vez que são constituídos por um sal de líquido iónico e um dador de pontes de hidrogénio, geralmente por compostos naturais já existentes na Natureza. Muitos têm sido os estudos elaborados à volta destes novos SEs, no entanto existem ainda algumas áreas inexploradas neste campo, como por exemplo, ainda não foi efectuado nenhum estudo sobre a influência da presença de água nestes compostos. Desta forma, este trabalho debruça-se sobre o estudo da influência da água nos parâmetros das propriedades termofísicas dos SEs.

Com o objectivo de avaliar a influência da presença de água nas propriedades termofísicas dos SEs, foram neste trabalho sintetizados cinco solventes eutéticos. Estes foram sintetizados usando-se como aceitador de pontes de hidrogénio, o cloreto de colina, e utilizando cinco diferentes ácidos carboxílicos como dadores de pontes de hidrogénio, sendo eles o ácido glicólico, ácido glutárico, ácido levulínico, ácido malónico e ácido oxálico. Estes SEs foram sintetizados pelo método da moagem, sendo este um método mais verde e benigno para o ambiente, e verificou-se posteriormente por espectroscopia de FTIR que houve a formação de ligações por pontes de hidrogénio entre o grupo hidroxilo do cloreto de colina e o hidrogénio ácido do ácido carboxílico correspondente. Por outro lado, foi ainda confirmada a pureza dos SEs sintetizados por moagem, não se tendo observado a presença de outros compostos provenientes de reacções paralelas. Após a síntese dos SEs procedeu-se ao estudo das propriedades termofísicas, como a condutividade, densidade e viscosidade, destes compostos quando presentes em soluções aquosas com diferentes teores de água.

Neste trabalho, foram utilizados vários teores de água diferentes (puro, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 60, 75 e 85 wt %) a fim de verificar o efeito da presença da água na estabilidade dos SEs em soluções aquosas. Os resultados de condutividade obtidos indicam claramente a presença de dois regimes que podem ser atribuídos à dissociação do SE, a concentrações mais baixas, e ao efeito de diluição, para concentrações mais elevadas. A mudança entre regimes ocorre para todos os SEs numa gama estreita de concentrações de água entre 58 e 70 wt % (ou 89 e 95 % molar).

Foram também efectuados estudos de densidade e viscosidade de soluções aquosas dos SEs a quatro concentrações de água distintas (puro, 10, 25, 50 wt %), numa gama de temperaturas entre 293,15 K e 353,15 K e à pressão atmosférica. Por limitações do aparelho todas estas concentrações são inferiores à concentração de mudança de regime determinada na condutividade. O comportamento das soluções aquosas de SEs com a temperatura obedece às leis previamente estabelecidas (densidade diminui linearmente com a temperatura, enquanto que a viscosidade diminui exponencialmente), tendo-se observado uma maior influência da temperatura na viscosidade do que na densidade. Em relação ao teor de água, pode-se concluir que quanto maior o teor de água menor é a diferença entre a densidade e a viscosidade dos

diferentes SEs, tal como era esperado. No entanto, de salientar que esta influência é maior para a viscosidade, onde a ordem de viscosidade das soluções é alterada.

Conclui-se neste trabalho, que os dadores de pontes de hidrogénio do SE têm uma influência nas propriedades termofísicas estudadas, o que significa que são relacionáveis de acordo com a sua estrutura química. No que se refere à estrutura dos ácidos carboxílicos que são os dadores de pontes de hidrogénio dos SEs, pode-se concluir que a densidade dos SEs aumenta com a diminuição da cadeia alquílica dos referidos ácidos, e que a presença de grupos hidroxilo adicionais leva também a um aumento da densidade. Em relação à viscosidade, verificou-se que esta aumenta com o comprimento de cadeia alquílica dos dadores de pontes de hidrogénio, mas mais significativamente, com a adição de grupos hidroxilo ou metilo. O facto de o SE ser constituído por um ácido ou um diácido tem ainda influência a nível da viscosidade, sendo que esta diminui acentuadamente, quando se têm um monoácido no SE.

5. Trabalho futuro

Para trabalho futuro no campo dos SEs, seria interessante estudar-se a influência do pH nas propriedades termofísicas destes novos solventes verdes, porque poderá provocar alterações de estrutura dos solventes eutéticos, favorecendo a ligação de hidrogénio em pH mais baixos.

Como se concluiu por este trabalho os ácidos carboxílicos são bons dadores de pontes de hidrogénio, seria interessante verificar se em meio básico estes compostos ainda existem intactos, se se observa alteração de estrutura e se se observam alterações nas propriedades termofísicas.

Os SEs tem tendência para serem muito ácidos pelo que era interessante estudar as aplicações dos mesmos em meio neutro, uma vez que alguns processos industriais que utilizam solventes requerem neutralidade dos solventes e noutros casos até basicidade.

E por estas razões seria interessante verificar a integridade destas ligações quando se altera o pH do meio onde o SEs está, bem como utilizar neste processo SEs em condições mais diluídas para realizar os mesmos ensaios.

6. Referências bibliográficas

- [1] <http://quiverde.blogspot.pt/2010/06/os-12-principios-da-quimica-verde.html> consultado no dia 14 de Dezembro de 2015 às 16:22
- [2] S. Gabriel, J. Weiner (1888). "Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins". *Ber.* 21 (2): 2669–2679.
- [3] Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). *Deep Eutectic Solvents (SEs) and Their Applications*. *Chemical Reviews*, 114(21), 11060–11082.
- [4] ISI Web of Science consultado no dia 21 de Dezembro de 2015 às 16:20
- [5] Pham, T.P.T.; Cho, C-W; Yun, S-W; *Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review*, *Water research* 44 (2010) 352–372
- [6] ISI Web of Science consultado no dia 8 de Dezembro de 2015 às 10:00
- [7] ISI Web of Science consultado no dia 7 de Janeiro de 2016 às 16:26
- [8] *Perigos dos Solventes* Antunes; J.L.F.; Apresentação; Instituto Politécnico de Tomar; Departamento de Arte, Conservação e Restauro
- [9] Chemistry, A. C. S. S. (2014). *Insights into the Synthesis and Properties of Deep Eutectic Solvents Based on Cholinium Chloride and Carboxylic Acids*, (August 2015).
- [10] Ferrer, L., Mateo, C. R., & Monte, F. (2009). *Freeze-Drying of Aqueous Solutions of Deep Eutectic Solvents: A Suitable Approach to Deep Eutectic Suspensions of Self-Assembled Structures*, 25(d), 5509–5515.
- [11] Shah, D., & Mjalli, F. S. (2014). *Effect of water on the thermo-physical properties of Reline : An experimental and molecular simulation based approach †*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 23900–23907.
- [12] Dai, Y., Witkamp, G., Verpoorte, R., & Hae, Y. (2015). *Tailoring properties of natural deep eutectic solvents with water to facilitate their applications*, 187, 14–19.
- [13] http://www.merckmillipore.com/PT/en/product/Milli-Q-Reference-Water-Purification-System,MM_NF-C79625#specifications consultado no dia 4 de Março de 2016 às 18:53
- [14] Ribeiro, B.D; Florindo, C; Iff, L.C; Coelho, M.A.Z. ; Marrucho, I.M. (2015); *Menthol-based Eutectic Mixtures: Hydrophobic Low Viscosity Solvents*

7. Anexos

7.1 A1. Densidades

7.1.1 A1.1 Solvente eutético com cerca de 10 wt % H₂O

Na Figura 52 está uma avaliação do comportamento de densidade dos solventes eutéticos com 10 wt % de água.

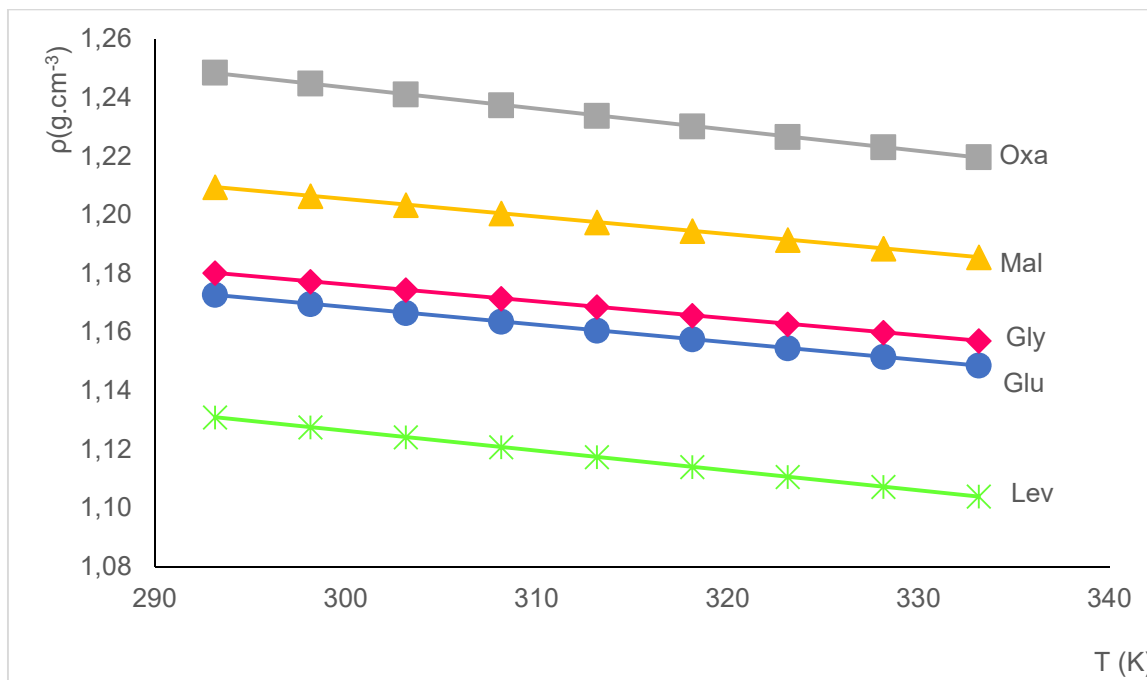


Figura 52 - Comparação de densidade de solventes eutéticos a 10 wt %, [Ch]Cl:Oxa (1:1) (■) [Ch]Cl:Gly (1:1) (◆) [Ch]Cl: Mal (1:1) (▲) [Ch]Cl:Glu (1:1) (●) [Ch]Cl: Lev (1:2) (*)

De assinalar que se verificam as mesmas condições do anterior caso da Figura 48, e que apenas difere na redução da densidade, o que significa que a adição de água teve por efeito baixar os valores de densidade em todos os solventes eutéticos.

7.1.2 A1.2 Solvente eutético com cerca de 25 wt % H₂O

Na Figura 53 está uma avaliação do comportamento de densidade dos solventes eutéticos com 25 wt % de água.

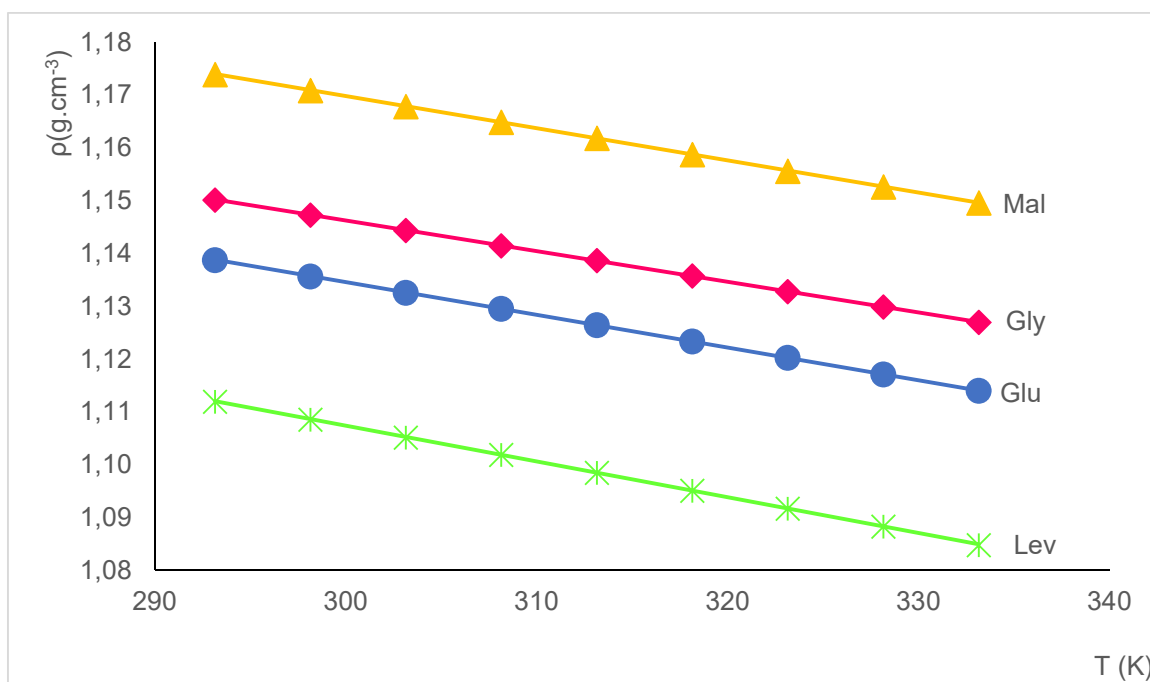


Figura 53 - Comparação de densidade de solventes eutéticos a 25 wt %, [Ch]Cl Gly (1:1) (♦) [Ch]Cl Mal (1:1) (▲) [Ch]Cl Glu (1:1) (●) [Ch]Cl Lev (1:2) (*)

De assinalar que se verificam as mesmas condições do anterior caso da Figura 52, e que apenas difere na redução da densidade, logo aqui verifica-se que a adição de maiores percentagens de água teve por efeito baixar os valores de densidade em todos os solventes eutéticos.

De assinalar a ausência de resultados experimentais nesta percentagem de água, para o solvente eutético de ácido oxálico, que após várias tentativas precipitou o que tornou impossível a sua medição de valores, no entanto teoricamente os seus pontos deveriam situar-se acima dos restantes, verificando o que anteriormente já foi discutido.

7.1.3 A1.3 Solvente eutético com cerca de 50 wt % H₂O

Na Figura 54 está uma avaliação do comportamento de densidade dos solventes eutéticos com 50 wt % de água.

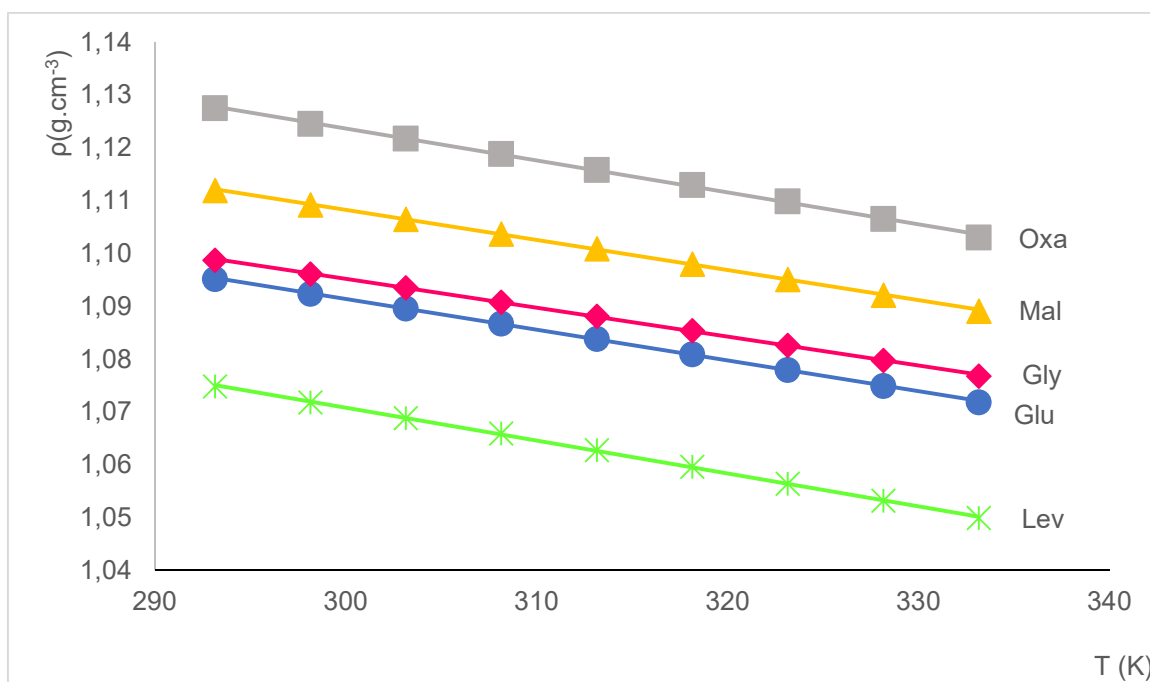


Figura 54 - Comparação de densidade de solventes eutéticos a 50 wt %, [Ch]Cl: Oxa (1:1) (■) [Ch]Cl :Gly (1:1) (◆) [Ch]Cl: Mal (1:1) (▲) [Ch]Cl :Glu (1:1) (●) [Ch]Cl :Lev (1:2) (*).

De assinalar que se verificam as mesmas condições do anterior caso da Figura 53, e que apenas difere na redução da densidade, logo aqui a adição de água teve por efeito baixar os valores de densidade em todos os solventes eutéticos.

7.2 A2 Viscosidades

7.2.1 A2.1 Solvente eutético com cerca de 10 wt % H₂O

Na Figura 55 está uma avaliação do comportamento de viscosidade dos solventes eutéticos com 10 wt % de água.

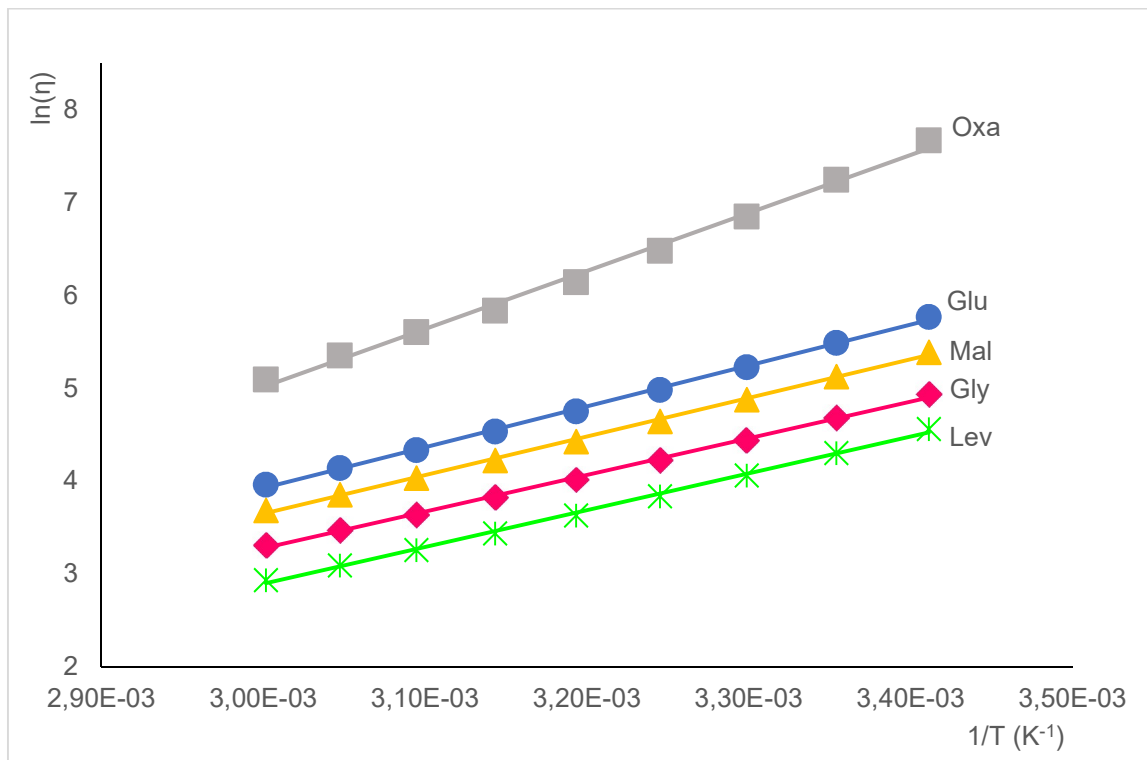


Figura 55 - Comparação de viscosidade de solventes eutéticos a 10 wt %, [Ch]Cl :Oxa (1:1) (■) [Ch]Cl :Gly (1:1) (◆) [Ch]Cl :Mal (1:1) (▲) [Ch]Cl :Glu (1:1) (●) [Ch]Cl :Lev (1:2) (★)

Na Figura 55, observa-se o diminuir da viscosidade com o aumento da wt % de água, logo pode-se dizer que a viscosidade diminui com o aumento da wt % de água.

7.2.2 A2.2 Solvente eutético com cerca de 25 wt % H₂O

Na Figura 56 está uma avaliação do comportamento de viscosidade dos solventes eutéticos com 25 wt % de água.

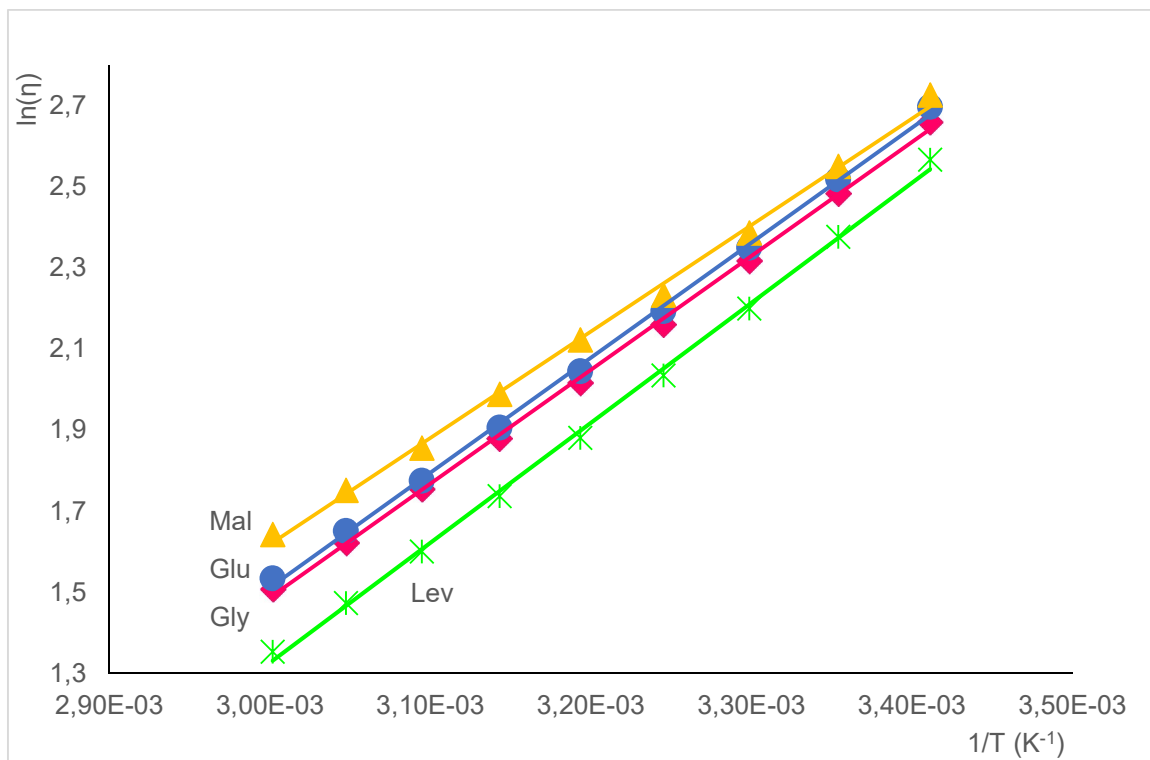


Figura 56 - Comparação de viscosidade de solventes eutéticos a 25 wt %, [Ch]Cl :Gly (1:1) (\diamond) [Ch]Cl: Mal (1:1) (\blacktriangle) [Ch]Cl :Glu (1:1) (\bullet) [Ch]Cl: Lev (1:2) ($*$)